

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ, ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΤΙΡΥΠΑΝΣΗΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο:

**ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ
ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ
ΣΕ
ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΜΕ
ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ**

υπό

Κωνσταντίνου Θ. Πουλιανίτη

Εργασία υποβληθείσα για την απόκτηση μεταπτυχιακού διπλώματος

Πενταμελής εξεταστική επιτροπή

Τσιακάρας Παναγιώτης (Επίκουρος καθηγητής), Επιβλέπων
Βλάχος Νικόλαος (Καθηγητής ΠΘ)
Ανδρίτσος Νικόλαος (Επίκουρος καθηγητής ΠΘ)
Πετρόπουλος Γεώργιος (Επίκουρος καθηγητής ΠΘ)
Κοζανίδης Γεώργιος (Λέκτορας ΠΘ)

ΒΟΛΟΣ 2006



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 5478/1
Ημερ. Εισ.: 07-04-2007
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός: Δ
621.312 429
ΠΟΥ

Ευχαριστίες

Πρώτα από όλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Παναγιώτη Τσιακάρα για την καθοδήγησή του, την υποστήριξη και τις πολύτιμες συμβουλές του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα μέλη της επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Νικόλαο Βλάχο, τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νικόλαο Ανδρίτσο, τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Γεώργιο Πετρόπουλο και τον Λέκτορα κ. Γεώργιο Κοζανίδη. Ένα ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στη συνεργάτιδά μου και Υποψήφια Διδάκτορα Σωτηρία Κόντου για τη συνεργασία της. Ακόμη, ευχαριστώ τους συνεργάτες, φίλους και Υποψηφίους Διδάκτορες Γεώργιο Ανδρεάδη και Μαραγκού Βασιλική για τη βοήθεια και συνεισφορά τους στη διεξαγωγή των πειραμάτων. Ευχαριστώ, επίσης, τις Υποψήφιες Διδάκτορες Μαριλένα Φυτιλή και Ματούλα Μιχαλάκη για τη βοήθειά τους στην επιμέλεια συγγραφής της εργασίας αυτής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου Θεόδωρο και Ελένη, καθώς και την αδερφή μου Ηλιάνα για την ηθική τους συμπαράσταση σε όλο το διάστημα διεκπαιρέωσης της εργασίας αυτής.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

	Σελ.
1.1 Αντικείμενο και στόχοι της εργασίας	1
1.2 Δομή της εργασίας	1
1.3 Τα κίνητρα για την ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου.....	2
1.3.1 Στρατηγικές μείωσης των εκπομπών	3
1.3.2 Κυψελίδες καυσίμου για κινητές και ακίνητες εφαρμογές	4
Βιβλιογραφία κεφαλαίου	6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Εισαγωγή.....	1
2.2 Κυψελίδες καυσίμου	1
2.3 Ιστορική αναδρομή	2
2.4 Αρχή λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου	4
2.5 Τύποι και ιδιότητες ηλεκτρολυτών	6
2.5.1 Ηλεκτρολύτες υγρών διαλυμάτων	7
2.5.2 Ηλεκτρολύτες πολυμερικής μεμβράνης.....	7
2.5.3 Στερεοί ηλεκτρολύτες	8

2.5.3.1 Αγωγοί ιόντων οξυγόνου	9
2.5.3.2 Πρωτονιακοί αγωγοί	9
2.6 Ταξινόμηση κυψελίδων καυσίμου	10
2.6.1 Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος	10
2.6.1.1 Αρχή λειτουργίας των PAFCs.....	11
2.6.1.2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις	12
2.6.1.3 Ηλεκτρολύτης των PAFCs.....	12
2.6.1.4 Ηλεκτρόδια των PAFCs.....	13
2.6.2 Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων	14
2.6.2.1 Αρχή λειτουργίας των MCFCs	15
2.6.2.2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις	15
2.6.2.3 Ο ηλεκτρολύτης των MCFCs.....	16
2.6.2.4 Ηλεκτρόδια των MCFCs.....	16
2.6.2.5 Προβλήματα των MCFCs	16
2.6.3 Κυψελίδες καυσίμου αλκαλικών αλάτων	17
2.6.3.1 Αρχή λειτουργίας των αλκαλικών κυψελών καυσίμου	17
2.6.3.2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις	18
2.6.3.3 Ηλεκτρολύτης των AFCs	19

2.6.3.4 Ηλεκτρόδια των AFCs	20
2.6.4 Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη	20
2.6.4.1 Αρχή λειτουργίας των SOFCs.....	21
2.6.4.2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις	21
2.6.4.3 Συστατικά στοιχεία και υλικά των SOFCs	22
2.6.4.4 Άνοδοι κυψελίδων καυσίμου τύπου SOFC.....	22
2.6.4.5 Κάθοδοι κυψελίδων καυσίμου τύπου SOFC	24
2.6.5 Κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης	24
2.6.5.1 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις	24
2.6.5.2 Πλεονεκτήματα των PEMFCs	26
2.6.5.3 Μειονεκτήματα των PEMFCs.....	26
2.6.5.4 Κυψελίδα καυσίμου τροφοδοτούμενη με υδρογόνο	27
2.6.5.5 Μηχανισμός της αντίδρασης.....	28
2.6.6.1 Ηλεκτροχημικά στοιχεία	29
2.6.6.1.1 Μεμβράνη πρωτονιακής αγωγιμότητας	29
2.6.6.1.2 Ηλεκτρόδια.....	29
2.6.6.2 Παράμετροι της απόδοσης ενός DEFC	30
2.6.7 Καύσιμα κυψελίδων καυσίμου	31

2.6.7.1 Υδρογόνο	31
2.6.7.2 Μεθανόλη.....	31
2.6.7.3 Αιθανόλη	32
2.7 Θερμοδυναμική κυψελίδων καυσίμου	33
2.7.1 Χημικές αντιδράσεις	33
2.7.2 Απόδοση 1ου θερμοδυναμικού νόμου	35
2.8 Χημική κινητική.....	36
2.8.1 Η εξίσωση του Arrhenius.....	38
2.8.2 Καταλυτικές διεργασίες	39
2.8.2.1 Μηχανισμός της καταλυτικής οξείδωσης της αιθανόλης	40
2.9 Ηλεκτροχημική κινητική.....	41
2.9.1 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις	42
2.9.2 Ιδανική απόδοση κυψελίδας καυσίμου	44
2.9.3.1 Εξίσωση Butler – Volmer	46
2.9.4 Το φαινόμενο της υπέρτασης.....	50
2.9.5.1 Υπέρταση ενεργοποίησης	50
2.9.5.2 Ωμική υπέρταση.....	51
2.9.5.3 Υπέρταση συγκέντρωσης.....	51

2.9.5.4 Συνολική υπέρταση.....	53
2.10 Πραγματική απόδοση κυψελίδας.....	54
2.10.1 Θερμοδυναμική απόδοση κυψελίδας καυσίμου	55
2.10.2 Απόδοση δυναμικού.....	55
2.10.3 Απόδοση ρεύματος.....	56
2.10.4 Συνολική απόδοση κυψελίδας καυσίμου	56
Βιβλιογραφία κεφαλαίου	57

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 Εισαγωγή.....	1
3.2 Πειραματική διάταξη κυψελίδας καυσίμου	1
3.3 Πειραματική διαδικασία.....	2
3.4 Σύστημα τροφοδοσίας.....	3
3.4.1 Αντλία υγρού.....	3
3.4.2 Ψηφιακά ροόμετρα μάζας.....	3
3.5 Σύστημα κυψελίδας.....	4
3.6 Σύστημα ανάλυσης.....	4
3.6.1 Αέριος χρωματογράφος	4

3.6.1.1 Αρχή λειτουργίας χρωματογράφου	5
3.6.2 Σύστημα αναλυτών αερίων	5
3.6.3 Φασματογράφος μάζας	5
3.7 Σύστημα ηλεκτροχημικών μετρήσεων.....	6
3.8 Πειραματικές τεχνικές.....	6
3.8.1 Κατασκευή του ΜΕΑ.....	6
3.8.2 Προετοιμασία καταλυτών	8
3.9 Μέθοδοι φυσικού χαρακτηρισμού υλικών.....	9
3.9.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία	9
3.9.2 Περίθλαση ακτίνων Χ.....	11
3.9.3 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες -Χ.....	13
Βιβλιογραφία κεφαλαίου	15

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 Εισαγωγή.....	1
4.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση	1
4.2.1 Διαπερατότητα νερού.....	1
4.2.2 Διαπερατότητα αιθανόλης.....	5

4.3 Χαρακτηρισμός ηλεκτροκαταλυτών	7
4.4 Λειτουργία κυψελίδας καυσίμου PEM	11
4.5.1 Λειτουργία κυψελίδας στους 60oC	12
4.5.2 Λειτουργία κυψελίδας στους 90oC	16
4.5.3 Λειτουργία κυψελίδας στους 90oC με διάφορους ανοδικούς καταλύτες	19
4.5.4 Σχολιασμός αποτελεσμάτων	21
4.6 Συμπεράσματα	24
4.7 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	25
Βιβλιογραφία.....	26

Κεφάλαιο 1

1.1 Αντικείμενο και στόχοι της εργασίας

Οι κυψέλες καυσίμου χαρακτηρίζονται από υψηλότερες αποδόσεις σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας, αλλά επίσης και ως φιλικές προς το περιβάλλον διατάξεις, αφού δε λαμβάνει χώρα η διεργασία της καύσης. Το καύσιμο που χρησιμοποιείται στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου είναι κυρίως το υδρογόνο, για αυτό και αποτελούν μια καθαρή τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Τόσο τα έντονα περιβαλλοντικά προβλήματα όσο και η συνεχής μείωση των ορυκτών καυσίμων, δημιουργούν την ανάγκη υιοθέτησης εναλλακτικών τεχνολογιών. Από τη μια πλευρά, η αιθανόλη θεωρείται μια εναλλακτική προοπτική καθώς αποτελεί ένα ανανεώσιμο και φιλικό προς το περιβάλλον καύσιμο και μπορεί να εξαχθεί εύκολα από τη βιομάζα μέσω βιοχημικών διεργασιών [1]. Από την άλλη πλευρά, οι κυψελίδες καυσίμου, μπορούν να τροφοδοτηθούν με αιθανόλη ή μίγματα αιθανόλης/νερού, παρακάμπτοντας με αυτόν τον τρόπο τα προβλήματα που εμφανίζονται από τη χρήση του υδρογόνου που αφορούν στην αποθήκευση και μεταφορά του.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της απευθείας χρήσης της βιοαιθανόλης σε κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC) για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ένα από τα προβλήματα που συναντώνται κατά την απευθείας χρήση της αιθανόλης είναι η μη δυνατότητα πλήρους οξείδωσής της σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, που θα είχε ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση 12 ηλεκτρονίων. Για το λόγο αυτό, η παρούσα εργασία στοχεύει στη μελέτη και χρήση κατάλληλων καταλυτών στο ηλεκτρόδιο της ανόδου της κυψελίδας καυσίμου, οι οποίοι μπορούν να βελτιώσουν την κινητική των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια της κυψέλης καυσίμου και κατ' επέκταση την αντίδραση ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης.

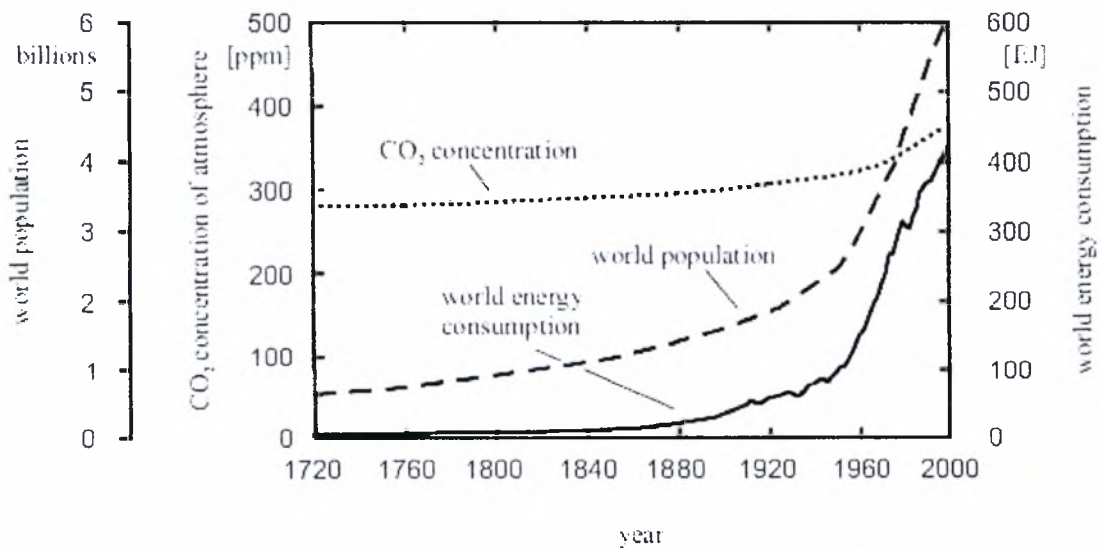
1.2 Δομή της εργασίας

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει άλλα 3 κεφάλαια. Στο Κεφάλαιο 2 παρατίθεται η αρχή λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου, η ανατομία τους καθώς και τα γενικά τους χαρακτηριστικά. Το δεύτερο κεφάλαιο αναλύει το γενικότερο θεωρητικό υπόβαθρο όσον αφορά στη θερμοδυναμική ανάλυση, τη χημική και ηλεκτροχημική κινητική, περιλαμβάνοντας επίσης και τη βιβλιογραφική ανασκόπηση για τα υλικά των κυψελίδων

καυσίμου. Το Κεφάλαιο 3 περιγράφει την πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις που διεξήχθησαν σε κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC) και αναλύεται κάθε επιμέρους τμήμα της. Περιλαμβάνει, επίσης, τις αρχές λειτουργίας των πειραματικών τεχνικών για το φυσικό χαρακτηρισμό των υλικών. Στο Κεφάλαιο 4 παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα των χαρακτηριστικών καμπυλών λειτουργίας που προέκυψαν κατά τη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με διαφορετικές ανόδους της μορφής Pt_xM_y ($M = Sn, Ru, W, Pd$) και κάθοδο Pt/C , η οποία τροφοδοτείται απευθείας με αιθανόλη. Τέλος, στο κεφάλαιο αυτό γίνεται συζήτηση και σχολιασμός των αποτελεσμάτων και εξάγονται τα συμπεράσματα.

1.3 Τα κίνητρα για την ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου

Τα τελευταία 30 χρόνια, ο ανθρώπινος πληθυσμός αυξάνεται με ρυθμό 1 δις κάθε 12 με 14 χρόνια. Έως το 2012 ο πληθυσμός αναμένεται να φθάσει τα 7 δις [2]. Παράλληλα, παρατηρείται ταχεία αύξηση της ενεργειακής κατανάλωσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1-1. Το 2000 το συνολικό ποσό της πρωτογενούς ενέργειας που καταναλώθηκε από περίπου 6 δις ανθρώπων ήταν περίπου 416 EJ [3]. Παρόλα αυτά, όμως, τα δύο τρίτα της ενέργειας καταναλώνονται από το ένα τρίτο του παγκόσμιου πληθυσμού [4].



Σχήμα 1-1 Επιπτώσεις εξαιτίας της πληθυσμιακής αύξησης [3].

Δυστυχώς, η παραγωγή της ενέργειας μέχρι σήμερα είναι άρρηκτα δεμένη με τα αέρια του θερμοκηπίου (GHG), με κυριότερο το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το οποίο παράγεται από την καύση ορυκτών καυσίμων. Εξαιτίας των περιορισμένων αποθεμάτων ορυκτών

καυσίμων από τη μια πλευρά και τη ρύπανση του περιβάλλοντος από την άλλη, το ενδιαφέρον έχει στραφεί στην ανάπτυξη καθαρών και βιώσιμων τεχνολογιών.

1.3.1 Στρατηγικές μείωσης των εκπομπών

Γενικά, η μείωση των αέριων του θερμοκηπίου μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις διαφορετικές στρατηγικές:

- α. με μείωση της κατανάλωσης της ενέργειας,
- β. αυξάνοντας την απόδοση της ενεργειακής κατανάλωσης και
- γ. μακροπρόθεσμα, αντικαθιστώντας τα ορυκτά καύσιμα με ανανεώσιμες μορφές ενέργειας.

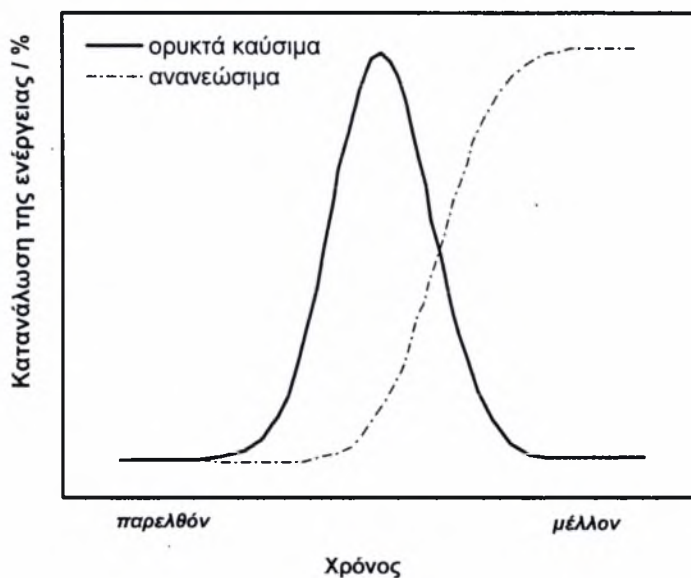
Εκτός από τη βελτίωση των συμβατικών συστημάτων, όπως στρόβιλοι υψηλής απόδοσης, αναπτύσσονται νέες τεχνολογίες απευθείας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική.

Όσον αφορά τη μακροπρόθεσμη μείωση των αέριων ρύπων, μέρη της πρωτογενούς μορφής ενέργειας που προέρχονται από τα ορυκτά καύσιμα πρέπει να αντικατασταθούν από ανανεώσιμες πηγές. Παρόλα αυτά, το ποσοστό της πρωτογενούς ενέργειας από τις νέες ανανεώσιμες μορφές που περιλαμβάνουν τη γεωθερμική, την αιολική, την ηλιακή κλπ., ήταν μόνο 0.5% το 1999. Επιπρόσθετα, η ενέργεια των υδάτων ήταν 2.3% και τα “συμβατικά ανανεώσιμα”, όπως ανανεώσιμες καύσιμες ύλες και απόβλητα, ήταν περίπου το 11.1% της παρεχόμενης συνολικής ενέργειας [5]. Για το λόγο αυτό, η αξιοποίηση μεγάλου μέρους ανανεώσιμων μορφών είναι εφικτή μακροπρόθεσμα, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1-2. Οι προβλέψεις που δίνονται από το Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας (International Energy Agency) για το έτος 2020 [5] αφορούν στη μείωση χρήσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε ποσοστό περίπου 10%. Η μείωση αυτή οφείλεται στην αναμενόμενη ταχεία αύξηση της παγκόσμιας ενεργειακής κατανάλωσης.

Οι ενεργειακές πηγές ενέργειας ανάλογα με την ταχύτητα επαναπαραγωγής τους ταξινομούνται σε δύο κύριες κατηγορίες [1], όπως:

- Ανανεώσιμες πηγές (πηγές οι οποίες καταναλώνονται με ρυθμό μικρότερο ή ίσο με το ρυθμό που η φύση μπορεί να τις αντικαταστήσει)
- Μη-ανανεώσιμες πηγές (πηγές οι οποίες καταναλώνονται με ρυθμό υψηλότερο από το ρυθμό που η φύση μπορεί να αντικαταστήσει).

Οι ανανεώσιμες τεχνολογίες παράγουν ωφέλιμη ενέργεια μετατρέποντας τα φυσικά φαινόμενα σε χρήσιμες μορφές ενέργειας. Οι τεχνολογίες αυτές χρησιμοποιούν τις μορφές ενέργειας (άμεσες ή έμμεσες) που είναι αποτέλεσμα της ηλιακής ακτινοβολίας στη γη (φωτόνια, άνεμος, υδατόπτωση, ανάπτυξη φυτών), βαρυτικές δυνάμεις (παλίρροια) και τη θερμότητα που βρίσκεται στο εσωτερικό της γης (γεωθερμική), ως πηγές από τις οποίες παράγεται ενέργεια.



Σχήμα 1-2 Αντικατάσταση ορυκτών καυσίμων από ανανεώσιμα.

Οι πηγές αυτές αντιπροσωπεύουν ένα μαζικό δυναμικό ενέργειας που επισκιάζει το ισοδύναμο των ορυκτών καυσίμων, αλλά η επένδυση σε ανανεώσιμες τεχνολογίες απαιτεί μια μακροπρόθεσμη προοπτική [1]. Στο Σχήμα 1-2, φαίνεται η αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων από ανανεώσιμα καύσιμα. Παρατηρείται μια ομαλή μετάβαση από τη μια μορφή ενέργειας στην άλλη, γεγονός που έχει να κάνει κυρίως τόσο με την μακροπρόθεσμη τεχνολογία των ανανεώσιμων πηγών, όσο και με τη μείωση των ορυκτών πόρων.

1.3.2 Κυψελίδες καυσίμου για κινητές και ακίνητες εφαρμογές

Τα αποθέματα ενέργειας θα πρέπει να διατηρηθούν για να διασφαλίσουν ότι η ζήτηση θα καλυφθεί σε περίπτωση απρόσμενης αποτυχίας μιας πιλοτικής μονάδας. Η ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να μετατραπεί σε άλλες μορφές όπως:

- δυναμική ενέργεια, π.χ υδροηλεκτρικά συστήματα
- κινητική ενέργεια, π.χ ηλεκτροκινητήρες.

- θερμική ενέργεια, π.χ θερμά ρευστά
- χημική ενέργεια, π.χ συσσωρευτές, παραγωγή υδρογόνου από ηλεκτρόλυση.

Παρόλα αυτά, τα συστήματα αυτά αποθήκευσης της ενέργειας πρέπει να έχουν υψηλή απόδοση για να αξιοποιούν τα πλεονεκτήματα των ανανεώσιμων πηγών. Η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου παρέχει τη δυνατότητα για υψηλή απόδοση και «καθαρή» μετατροπή της ενέργειας για ακίνητες εφαρμογές [6] καθώς και για κινητές [7, 8]. Για το λόγο αυτό οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν από τη μια πλευρά μια τεχνολογία που έχει τη δυνατότητα βελτίωσης της απόδοσης μετατροπής της ενέργειας και από την άλλη πλευρά είναι συστήματα που επιτρέπουν την συνεχή παροχή ηλεκτρικής ενέργειας καθώς μπορούν να ανταπεξέλθουν σε γρήγορες μεταβολές φορτίου [9].

Στον τομέα των μεταφορών, οι κυψελίδες καυσίμου είναι πιθανόν τα πιο δυνητικά συστήματα μετατροπής ενέργειας, τα οποία θα μπορούσαν να ανταγωνιστούν τις μηχανές εσωτερικής καύσης (ICEs). Είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις υψηλής απόδοσης, οι οποίες δεν περιορίζονται από τον αντιστρεπτό θερμικό κύκλο του Carnot, όπως οι θερμικές μηχανές. Αυτό που καθιστά τις κυψελίδες καυσίμου ελκυστικές στις μεταφορές είναι το γεγονός ότι οι εκπομπές ρύπων είναι σχεδόν μηδενικές. Ο λόγος αυτός αποτέλεσε την έμπνευση των αυτοκινητοβιομηχανιών και άλλων αναπτυξιακών φορέων στην έναρξη ανάπτυξης οχημάτων με κυψελίδες καυσίμου. Παρόλο που η εισαγωγή του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα αποτέλεσε ένα μεγάλο επίτευγμα, η επιπλέον μείωση των αέριων εκπομπών θέτει υψηλότερες απαιτήσεις. Έτσι λοιπόν, οι κυψελίδες καυσίμου φαίνεται να αποτελούν μια εναλλακτική λύση ζωτικής σημασίας στο πρόβλημα της περιβαλλοντικής ρύπανσης [10].

Στα περισσότερα βιομηχανικά κράτη ένα μεγάλο μέρος του διοξειδίου του άνθρακα CO₂ προέρχεται από τις μεταφορές, όπως για παράδειγμα, το 26% του συνολικού CO₂ στις 15 χώρες της ενωμένης Ευρώπης (EU-15) στα μέσα της δεκαετίας του '90 (17% στις αρχές του '80). Επίσης, οι μεταφορές είναι ο δεύτερος σε ταχύτητα αναπτυσσόμενος τομέας των εκπομπών αερίων σε παγκόσμιο επίπεδο [11] και για το λόγο αυτό ο αντίκτυπος στις συνολικές εκπομπές θα αυξηθεί περισσότερο στο μέλλον.

Η παραγωγή ενέργειας από ακίνητες μονάδες θεωρείται ως δυναμική αγορά για την τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου. Η μείωση των εκπομπών του CO₂ αποτελεί σημαντικό επιχείρημα για τη χρήση κυψελίδων καυσίμου σε μικρές ακίνητες μονάδες

παραγωγής ισχύος, ιδιαίτερα σε συστήματα συνδυασμού θερμότητας και παραγωγής ενέργειας (CHP). Στην πραγματικότητα, οι κυψελίδες καυσίμου είναι πρόσφατα οι μόνες πρακτικές διατάξεις για τέτοια συστήματα σε οικιακές εφαρμογές (5–10 kW) [10].

Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- [1]. Tsiakaras., *et al.* *Energy and Energy Conversion Systems for the 21st Century: Consideration for a Cleaner Future. First International Conference on Environmental Research and Assessment.* March 23-27, 2003. Bucharest, Romania.
- [2]. McDevitt, T.M., Stanecki, K.A., Way, P.O., *World Population Profile.* 1999, Washington, DC: Report WP/98, U.S. Bureau of Census.
- [3]. Geiger, B., *Lehrstuhl für Energiewirtschaft und Anwendungstechnik.* Personal Communication, 2002, Technical University Munich, Germany.
- [4]. Wokaun, A., *Erneuerbare Energien.* 1999, Stuttgart, Germany.
- [5]. *World Energy Statistics.* 2001, Paris, France: International Energy Agency.
- [6]. Itoh. N., *New tricks for an old power source.* IEEE Spectrum 9 1990: p. 40-43.
- [7]. Ralph, T., Hards, G., *Fuel Cells: clean energy production for the new millennium.* Chem. & Ind., 1998. **9**: p. 334-335.
- [8]. Ralph, T., Hards, G., *Powering the cars and homes of tomorrow.* Chem. & Ind., 1998. **9**: p. 337-342.
- [9]. Ro, K., Rahman, S., *Control of grid-connected fuel cell plants for enhancement of power system stability.* Renewable Energy, 2003. **28**: p. 397-407.
- [10]. *Handbook of Fuel Cells: "Fundamentals, Technology & Applications".* Vol. 1, 2003, England: John Wiley & Sons Ltd.
- [11]. *CO₂ Emissions from Fuel Combustion - A New Basis for Comparing Emissions of a Major Greenhouse Gas.* 1997, Paris, France: International Energy Agency.

Κεφάλαιο 2

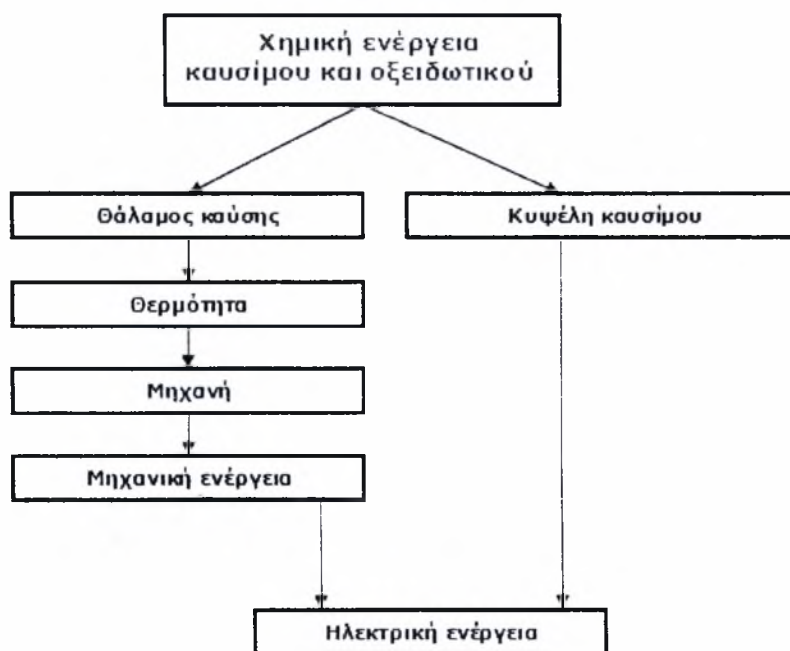
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Εισαγωγή

Το παρόν κεφάλαιο αναφέρεται στο θεωρητικό υπόβαθρο της τεχνολογίας των κυψελίδων καυσίμου παραθέτοντας πληροφορίες όσον αφορά την αρχή λειτουργίας και την ανατομία τους. Επίσης, το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει μια ταξινόμηση των κυψελίδων καυσίμου με βάση τα τεχνικά και γενικά τους χαρακτηριστικά, καθώς και τη βιβλιογραφική ανασκόπηση των υλικών τους. Στη συνέχεια, παρατίθεται η θερμοδυναμική ανάλυση, η χημική και ηλεκτροχημική κινητική των αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος. Σχολιάζεται, επίσης, η θερμοδυναμική απόδοση των κυψελίδων καυσίμου, καθώς και οι χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας τους.

2.2 Κυψελίδες καυσίμου

Οι κυψελίδες καυσίμου, αποτελούν εναλλακτική λύση έναντι των συμβατικών διατάξεων μετατροπής ενέργειας, καθώς μετατρέπουν τη χημική ενέργεια του καυσίμου απευθείας σε ηλεκτρική, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-1.



Σχήμα 2-1 Διαφορετικές "οδοί" μετατροπής της ενέργειας.

Η κύρια διαφορά τους σε σχέση με τις θερμικές μηχανές έγκειται στο γεγονός ότι στις κυψέλες καυσίμου δεν υπάρχει το ενδιάμεσο στάδιο της καύσης. Η απόδοσή τους είναι

αρκετά υψηλή, σε σχέση με τις συμβατικές διατάξεις, κυρίως με τις μηχανές εσωτερικής καύσης. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα, δηλαδή δεν υπόκεινται κατά τη λειτουργία τους στον περιορισμό του κύκλου του Carnot, όπως οι θερμικές μηχανές (μηχανές εσωτερικής καύσης, ατμομηχανές κτλ). Επομένως, είναι διατάξεις φιλικές προς το περιβάλλον, καθώς αφενός εκπέμπουν μηδαμινούς ρύπους και αφετέρου δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον με επιπλέον θερμική ρύπανση, που έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητας της ενέργειας, όπως προκύπτει από το 2° Θερμοδυναμικό Αξίωμα. Η απόδοσή τους (συνήθως >55%) υπερτερεί σημαντικά σε σχέση με τους στροβίλους και τις μηχανές εσωτερικής καύσης. Επιπλέον, οι διατάξεις αυτές λειτουργούν αθόρυβα και είναι ευέλικτες όσον αφορά στην επιλογή του καυσίμου.

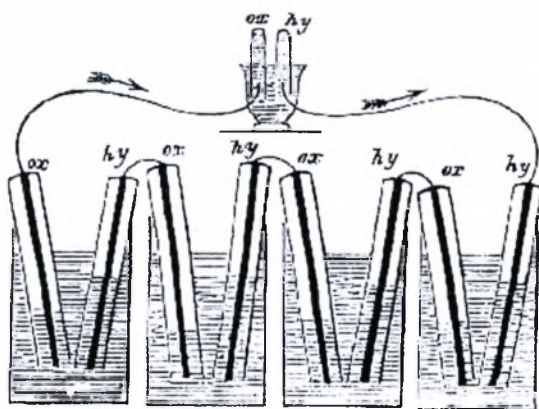
Παρόλα αυτά, όμως, η ύπαρξη ορισμένων μειονεκτημάτων στα συστήματα αυτά δεν έχει επιτρέψει την μέχρι τώρα εδραίωσή τους στην ενεργειακή αγορά. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι το αρκετά υψηλό κόστος εξαιτίας, κυρίως, των καταλυτών που χρησιμοποιούν (ευγενή μέταλλα) και η έλλειψη κατάλληλης υποδομής για την παραγωγή, αποθήκευση και μεταφορά του υδρογόνου, καθώς το υδρογόνο αποτελεί το κατεξοχήν καύσιμο για τις διατάξεις αυτές.

2.3 Ιστορική αναδρομή

Παρά το γεγονός ότι έχει επικρατήσει η αντίληψη πως οι κυψελίδες καυσίμου είναι μια σύγχρονη λύση υψηλής τεχνολογίας, η ιστορία τους ξεκινάει πριν από αυτή των μηχανών εσωτερικής καύσης. Ο Alessandro Volta (1745-1827) ήταν ο πρώτος που έθεσε τις παρατηρήσεις των ηλεκτρικών φαινομένων σε επιστημονικό επίπεδο. Ο J. W. Ritter (1776-1810), γνωστός ως ιδρυτής της ηλεκτροχημείας, συνέβαλε σημαντικά κι αυτός στην κατανόηση του ηλεκτρισμού. Ο Sir Humphrey Davy με τη σειρά του, δημιούργησε το 1802 ένα απλοποιημένο κελί καυσίμου, το οποίο παρείχε ένα ασθενές ηλεκτρικό ρεύμα [1]. Η ανακάλυψη της αρχής λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου αποδίδεται στον Christian Friedrich Schönbein (1829-1868), παρόλα αυτά όμως, το όνομα που είναι άμεσα συνδεδεμένο με το πρώτο ηλεκτροχημικό κελί καυσίμου είναι αυτό του Sir William Grove.

Ο Sir William R. Grove (1811-1896), ένας Βρετανός δικηγόρος, γνωστός ως «πατέρας των κυψελίδων καυσίμου» κέρδισε την αναγνώριση παρουσιάζοντας τη δημιουργία του πρώτου ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου το 1838, μια προηγμένη μπαταρία υγρού κελιού (wet-cell battery) [1]. Το αποκαλούμενο «Grove cell», Σχήμα 2-2, που λειτουργούσε σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιούσε ως ηλεκτρολύτη αραιό θειικό οξύ, υδρογόνου

στην άνοδο και οξυγόνο στην κάθοδο. Η διάταξη αυτή βασίστηκε στην αντίστροφη διεργασία της ηλεκτρόλυσης του νερού. Εκείνη την εποχή δεν ήταν διαθέσιμες συμβατικές μπαταρίες, όπως οι μπαταρίες μολυβδενικού οξέος ή κελιά τύπου Leclanche και έτσι τα κελιά καυσίμου μπορεί να θεωρηθεί ότι ήταν οι πρώτες διατάξεις παραγωγής υψηλής ηλεκτρικής ισχύος [2]. Ωστόσο εξαιτίας προβλημάτων οξείδωσης των ηλεκτροδίων και αστάθειας των υλικών, το ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου του Grove δεν είχε πρακτική αξία. Ως αποτέλεσμα αυτού του γεγονότος ήταν να παρατηρηθεί τα επόμενα χρόνια ελάχιστη έρευνα και πρόοδος στην τεχνολογία αυτή. Ο Grove εφήυρε, επίσης, δύο κελιά ιδιαίτερης σημασίας. Το πρώτο του κελί αποτελούνταν από ψευδάργυρο σε υδατικό διάλυμα θειικού οξέος και πλάτινα σε πυκνό διάλυμα νιτρικού οξέος, διαχωρισμένα από ένα πορώδες τοίχωμα. Το κελί του νιτρικού οξέος του Grove αποτέλεσε την μπαταρία του πρώτου αμερικανικού τηλεγράφου (1840-1860), επειδή παρείχε υψηλή ένταση ρεύματος. Το δεύτερο κελί του Grove, μια «μπαταρία αερίου» (gas voltaic battery) αποτέλεσε τον πρόδρομο των σύγχρονων κελιών καυσίμου. Ο όρος «fuel cell» υιοθετήθηκε αργότερα από τους L. Mond και C. Langer που αποπειράθηκαν να κατασκευάσουν την πρώτη πρακτική διάταξη.



Σχήμα 2-2 Το κελί του Grove.

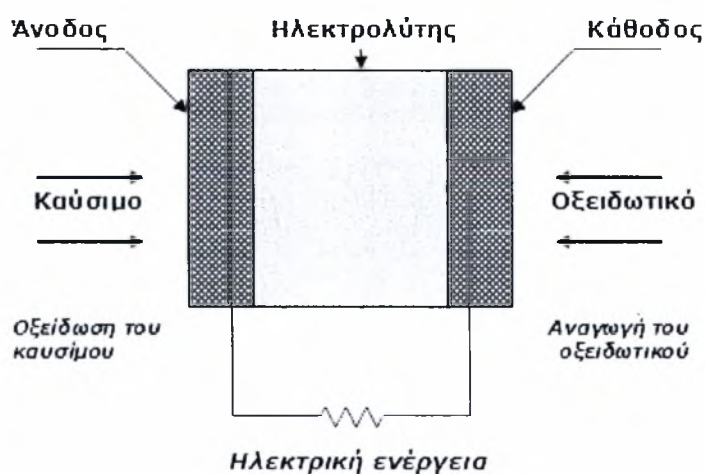
Ο Mond (1839-1909) αφιέρωσε το μεγαλύτερο μέρος της καριέρας του στην ανάπτυξη βιομηχανικής χημικής τεχνολογίας. Τα κεραμικά κελιά καυσίμου εμφανίσθηκαν αρκετά αργότερα, με την ανακάλυψη των ηλεκτρολυτών στερεών οξειδίων από τον Nernst το 1899. Ο Ostwald (1853-1932), ένας ιδρυτής του πεδίου της φυσικοχημείας, πρόσφερε πολλά στη θεωρητική κατανόηση της λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου. Κατά τη διάρκεια του πρώτου μισού του 20^{ου} αιώνα ο Baur διεξήγαγε έρευνα σε διαφορετικούς τύπους κελιών καυσίμου και περιλάμβανε συσκευές υψηλής θερμοκρασίας χρησιμοποιώντας τηγμένο άργυρο ως ηλεκτρολύτη, καθώς και μία μονάδα η οποία χρησιμοποιούσε στερεό ηλεκτρολύτη από πηλό και μεταλλικά οξείδια. Ο Bacon (1904-

1992) ξεκίνησε την έρευνα σε κελιά καυσίμου με αλκαλικό ηλεκτρολύτη στα τέλη της δεκαετίας του '30.

Το 1960 η NASA χρησιμοποίησε κυψελίδες καυσίμου για την τροφοδοσία των ηλεκτρικών συστημάτων στο διαστημικό σκάφος Apollo [3]. Από τα μέσα του 1980, οι Η.Π.Α, Καναδά και Ιαπωνίας αύξησαν σημαντικά τη χρηματοδότηση για την έρευνα κι ανάπτυξη (R&D) των κυψελίδων καυσίμου. Σήμερα, οι κυψελίδες καυσίμου απαντώνται στις διαστημικές πτήσεις (σε σκάφη όπως τα Space Shuttle, Skylab και Gemini), στις μεταφορές, ενώ ερευνάται η χρήση τους και ως φορητές πηγές ισχύος, ενέργειας οικιακής χρήσης καθώς και ισχύος μεγάλης κλίμακας [3].

2.4 Αρχή λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου

Τη βασική δομή μιας κυψελίδας καυσίμου αποτελούν ο ηλεκτρολύτης και τα ηλεκτρόδια της ανόδου και καθόδου εκατέρωθεν αυτού. Η άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο, όπου πραγματοποιείται η οξείδωση του καυσίμου, ενώ η κάθοδος το ηλεκτρόδιο όπου γίνεται η αναγωγή του οξειδωτικού μέσου το οποίο είναι το οξυγόνο ή συνήθως ο αέρας (~21%O₂). Τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται με εξωτερικό κύκλωμα μέσω του οποίου κινούνται τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται κατά την οξείδωση του καυσίμου στην άνοδο. Στην τυπική μορφή μίας κυψελίδας καυσίμου, το υδρογόνο τροφοδοτείται στο τμήμα της ανόδου και το οξυγόνο στο τμήμα της καθόδου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-3. Αυτά αντιδρούν προς παραγωγή νερού και ηλεκτρικής ενέργειας με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας.



Σχήμα 2-3 Βασική δομή και λειτουργία κυψελής καυσίμου.

Αυτή η χημική αντίδραση παρεμποδίζεται από τον ηλεκτρολύτη που διαχωρίζει το καύσιμο από το οξειδωτικό. Ο ηλεκτρολύτης εξυπηρετεί σαν φράγμα στη διάχυση μεταξύ καυσίμου

και οξειδωτικού, αλλά επιτρέπει τη μεταφορά ιόντων, είναι δηλαδή αγωγός δεύτερου είδους. Έτσι, στην περίπτωση που ο ηλεκτρολύτης άγει πρωτόνια, το υδρογόνο θα οξειδωθεί στην άνοδο προς σχηματισμό πρωτονίων και ηλεκτρονίων. Τα πρωτόνια, αφού διέλθουν μέσω του ηλεκτρολύτη, αντιδρούν στην κάθοδο με το οξυγόνο και τα ηλεκτρόνια, τα οποία μετακινούνται από την άνοδο στην κάθοδο μέσω του ηλεκτρικού κυκλώματος, προς παραγωγή νερού. Η ροή του ιοντικού φορτίου μέσω του ηλεκτρολύτη πρέπει να εξισορροπείται από τη ροή των ηλεκτρονίων. Όταν η κυψελίδα καυσίμου τροφοδοτείται με καθαρό υδρογόνο ως καύσιμο και καθαρό οξυγόνο ως οξειδωτικό, το συνολικό φαινόμενο μπορεί να περιγραφεί από τις εξής αντιδράσεις:



Τα αποτελούμενα μέρη και τα χαρακτηριστικά μιας κυψέλης καυσίμου συνοψίζονται στον Πίνακα 2-1. Η ταξινόμηση των διάφορων τύπων κελιών καυσίμου που έχουν αναπτυχθεί έως σήμερα γίνεται με βάση τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται και μέσω του οποίου ανάλογα με την περίπτωση, είναι δυνατό να μετακινηθούν πρωτόνια, ιόντα οξυγόνου ή οξείδια, υδροξύλια ή ανθρακικά ιόντα. Το κύριο χαρακτηριστικό του ηλεκτρολύτη είναι ότι άγει ιόντα, οπότε απαραίτητη προϋπόθεση για την επιλογή του είναι το μέτρο της ιοντικής του αγωγιμότητας.

Πίνακας 2-1 Αποτελούμενα μέρη ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου.

Μέρη κυψέλης καυσίμου	Χαρακτηρισμός	Ρόλος
ΑΝΟΔΟΣ	Αγωγός ηλεκτρονίων	Οξείδωση του καυσίμου
ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ	Αγωγός ιόντων	Μεταφορά ιόντων
ΚΑΘΟΔΟΣ	Αγωγός ηλεκτρονίων	Αναγωγή του οξειδωτικού

Το γεγονός ότι ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί ως φράγμα μεταξύ καυσίμου και οξειδωτικού, καθιστά αναγκαία τη χαμηλή διαπερατότητά του και από τις δύο ουσίες. Πρέπει να χαρακτηρίζεται από χαμηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, γιατί σε αντίθετη περίπτωση η κυψελίδα καυσίμου θα βραχυκυκλώνει. Τέλος, ο ηλεκτρολύτης πρέπει να εμφανίζει καλή χημική και θερμομηχανική σταθερότητα σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών λειτουργίας. Η

ιοντική του αγωγιμότητα εξαρτάται έντονα από τη θερμοκρασία [4] και είναι διαφορετική για κάθε υλικό, συνεπώς το υλικό από το οποίο αποτελείται καθορίζει και τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου. Ο ρόλος των ηλεκτροδίων στη λειτουργία της κυψελίδας είναι επίσης σημαντικός. Τα ηλεκτρόδια, όπου πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξείδωσης του καυσίμου και αναγωγής του οξειδωτικού μέσου, είναι λεπτά φύλλα από πορώδες υλικό πάνω στα οποία έχει επιστρωθεί με διάφορες τεχνικές ο καταλύτης, ο οποίος επιταχύνει τις χημικές αντιδράσεις. Αποτελούνται από ιοντικά και ηλεκτρονιακά αγωγιμα υλικά, αφού από αυτά διέρχονται και τα ιόντα με κατεύθυνση από ή προς τον ηλεκτρολύτη, αλλά και τα ηλεκτρόνια με κατεύθυνση από ή προς το εξωτερικό κύκλωμα. Επιπρόσθετα, τα υλικά αυτά πρέπει να είναι ηλεκτροχημικά ενεργά και σταθερά τόσο σε αναγωγικό όσο και σε οξειδωτικό περιβάλλον.

Η διάταξη των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου είναι σχετικά απλή, καθώς η ανατομία τους περιλαμβάνει δύο ηλεκτρόδια (φορείς ηλεκτρονίων), ανάμεσα στα οποία παρεμβάλλεται ο ηλεκτρολύτης για τη μεταφορά των ιόντων από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο. Αντίθετα, με τις θερμικές μηχανές οι οποίες λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες (~2000°C) οι κυψέλες καυσίμου λειτουργούν σε αρκετά χαμηλότερες [5, 6] και εξαρτώνται από την επιθυμητή θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη για την εμφάνιση ιοντικής αγωγιμότητας.

2.5 Τύποι και ιδιότητες ηλεκτρολυτών

Η ανάπτυξη και η πρακτική εφαρμογή των κυψελίδων καυσίμου ήταν ανέκαθεν αλληλένδετη με την έρευνα και ανακάλυψη κατάλληλων ηλεκτρολυτών με επιθυμητές ιδιότητες. Η σπουδαιότητα του ηλεκτρολύτη κατά το σχεδιασμό μιας κυψελίδας καυσίμου είναι τόση, ώστε η ταξινόμησή τους να γίνεται με βάση το είδος του. Ο ηλεκτρολύτης αποτελεί την «καρδιά» (heart element) μιας κυψελίδας καυσίμου, επηρεάζοντας σχεδόν κάθε σχεδιαστική παράμετρο. Πιο συγκεκριμένα, ο ηλεκτρολύτης επιδρά:

- Στο είδος των ιόντων που επιτρέπεται να διαπεράσουν τη μάζα του,
- Στη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης,
- Στο ύψος των ενεργειακών απωλειών λόγω αντιστάσεων κατά τη μεταφορά ιόντων,
- Στην μηχανική ακεραιότητα και αντοχή μιας κυψέλης καυσίμου, λόγω του ότι τα ηλεκτρόδια προσαρμόζονται πάνω του και, επιπλέον, ο ηλεκτρολύτης αποτελεί αδιαπέραστο φράγμα για τα αέρια.

Οι μέχρι στιγμής χρησιμοποιούμενοι ηλεκτρολύτες καλύπτουν ένα φάσμα εφαρμογών με θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας από 80 έως 1500°C και ταξινομούνται σύμφωνα με τη φυσική τους κατάσταση, όπως ακολούθως:

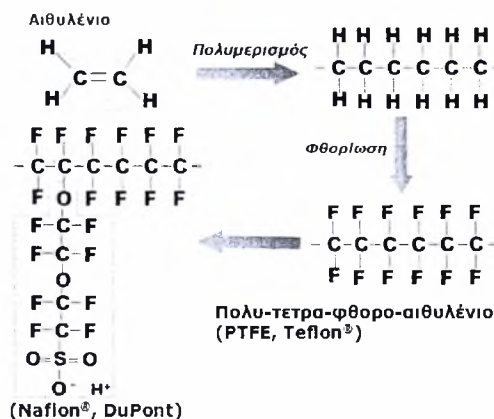
- σε υγρά διαλύματα για κυψελίδες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας,
- σε στερεές πολυμερικές μεμβράνες για κυψελίδες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, και
- σε στερεούς ηλεκτρολύτες για σχεδόν κάθε είδους εφαρμογή κυψελίδας καυσίμου.

2.5.1 Ηλεκτρολύτες υγρών διαλυμάτων

Το 1839, ο W. Grove ήταν ο πρώτος που ανακάλυψε την αρχή λειτουργίας των κελιών καυσίμου. Το πείραμα βασίστηκε στις θεμελιώδεις αρχές της ηλεκτροχημείας υγρής κατάστασης οι οποίες ήταν γνωστές πολύ πριν την έρευνα για στερεούς ηλεκτρολύτες. Ως αποτέλεσμα αυτής της γνώσης η ηλεκτροχημεία υγρής φάσης παρείχε σημαντική εμπειρία στην τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου ανάμεσα στα οποία είναι τα αλκαλικά κελιά καυσίμου και τα κελιά καυσίμου φωσφορικού οξέος [7], τα οποία αναφέρονται λεπτομερώς παρακάτω.

2.5.2 Ηλεκτρολύτες πολυμερικής μεμβράνης

Ο ηλεκτρολύτης πολυμερικής μεμβράνης είναι ένα στερεό, οργανικό πολυμερές, συνήθως το πολυ-υπερφθοροθειώδες οξύ (poly-perfluorosulfonic acid). Μια τέτοια τυπική μεμβράνη είναι το Nafion® (της DuPont), Σχήμα 2-4.



Σχήμα 2-4 Απεικόνιση αλυσίδας του Nafion® DuPont.

Η μεμβράνη *Teflon* προκύπτει από τη φθοριοποίηση του πολυμερικού αιθυλενίου, οπότε σχηματίζεται το πολυ-τετραφθορο-αιθυλένιο και κατόπιν με τη διεργασία της σουλφούρωσης προκύπτει το τελικό προϊόν. Τα αρνητικά ιόντα, SO_3^- , είναι μόνιμα

προσαρμοσμένα στην αλυσίδα και δεν έχουν τη δυνατότητα να μετακινηθούν. Παρόλα αυτά, όμως, όταν η μεμβράνη ενυδατώνεται παρέχεται η δυνατότητα στα ιόντα υδρογόνου, H^+ , να κινηθούν. Η κίνηση των ιόντων λαμβάνει χώρα από τα πρωτόνια τα οποία είναι ενωμένα με μόρια νερού και τα οποία αναπηδούν ανάμεσα στις περιοχές των SO_3^- . Εξαιτίας αυτού του μηχανισμού, ο ενυδατωμένος πολυμερικός ηλεκτρολύτης αποκτά υψηλή αγωγιμότητα και αποτελεί ένα εξαιρετικό πρωτονιακό αγωγό. Οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFCs) περιορίζονται να λειτουργούν σε θερμοκρασίες μικρότερες του σημείου ζέσεως του νερού στη συγκεκριμένη πίεση. Η λειτουργία κυψελίδων καυσίμου PEMFCs σε θερμοκρασίες υψηλότερες των $100\text{ }^\circ\text{C}$, είναι εφικτή σε πιέσεις υψηλότερες της ατμοσφαιρικής ($>1\text{ atm}$), αλλά το γεγονός αυτό μειώνει το χρόνο ζωής τους.

2.5.3 Στερεοί ηλεκτρολύτες

Όπως οι υγροί ηλεκτρολύτες έτσι και οι στερεοί, έχουν την ιδιότητα της αγωγής ιόντων. Τα ιόντα αυτά μπορεί να είναι είτε ιόντα οξυγόνου (αγωγοί ιόντων οξυγόνου), είτε ιόντα υδρογόνου (πρωτονιακοί αγωγοί). Το μεγαλύτερο βάρος της έρευνας βέβαια, έχει δοθεί στους στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγής ιόντων οξυγόνου, των οποίων οι βασικές αρχές λειτουργίας και παρασκευής [8] περιγράφονται παρακάτω. Ένας στερεός ηλεκτρολύτης για να χαρακτηριστεί ως αξιόλογος πρέπει να πληρεί τις παρακάτω συνηθέστερες προϋποθέσεις [7, 9]:

- υψηλή ιοντική αγωγιμότητα ($> 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$), έτσι ώστε να είναι ανεκτές οι ωμικές αντιστάσεις που εμφανίζονται κάτω από συνθήκες φόρτισης,
- αριθμούς ιοντικής μεταφοράς κοντά στη μονάδα, $t_i = (\sigma_i / \sigma_{ol}) \approx 1$,

όπου $\sigma_{ol} = \sigma_e + \sum \sigma_i$ είναι το άθροισμα των αγωγιμοτήτων του συγκεκριμένου ιόντος που μετακινείται.

Επίσης, ο στερεός ηλεκτρολύτης θα πρέπει να είναι χημικά αδρανής και να εμφανίζει μηχανική αντοχή κάτω από τις συνθήκες λειτουργίας του και να έχει:

- χαμηλό κόστος,
- μεγάλη διάρκεια ζωής,
- αμελητέα (περίπου μηδέν) ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα προς την αποφυγή βραχυκυκλώματος.

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες έχουν αγωγιμότητες υψηλότερες των ημιαγωγών ($10^{-5} - 10^{-8}\text{ S cm}^{-1}$), αλλά χαμηλότερες των μετάλλων ($10^{-1} - 10^5\text{ S cm}^{-1}$).

2.5.3.1 Αγωγοί ιόντων οξυγόνου

Στους αγωγούς ιόντων οξυγόνου, το ρεύμα δημιουργείται από την κίνηση των ιόντων οξειδίων μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτή η κίνηση είναι αποτέλεσμα της θερμικά ενεργοποιούμενης «μεταπήδησης» των ιόντων οξυγόνου, που κινούνται από τη μια θέση του κρυσταλλικού πλέγματος στην άλλη, στην κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Η ιοντική αγωγιμότητα, συνεπώς, εξαρτάται ισχυρά από τη θερμοκρασία και σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να προσεγγίσει τιμές κοντά στα 1 S cm^{-1} , τιμή συγκρίσιμη με την αγωγιμότητα που παρουσιάζουν οι υγροί ηλεκτρολύτες.

Οι αγωγοί ιόντων οξυγόνου O^{2-} είναι στην ουσία διαλύματα στερεών οξειδίων δισθενών και τρισθενών κατιόντων (Y_2O_3 , CaO , Yb_2O_3) σε οξείδια τετρασθενών μετάλλων (ZrO_2 , ThO_2 , CeO_2). Για παράδειγμα, το διάλυμα 6-10 % ύττριας (Y_2O_3) σε ζirkόνια (ZrO_2) που αποτελεί τη λεγόμενη *ζirkόνια σταθεροποιημένη με ύττρια* (yttria-stabilized zirconia, YSZ) η οποία είναι η πιο χρησιμοποιούμενη μορφή στερεού ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης που βασίζεται στο οξείδιο του βισμούθιου (Bi_2O_3) προσδίδει αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου (O^{2-}) υψηλότερη από εκείνη της YSZ σε θερμοκρασιακό εύρος από 500 έως 700°C [10], αλλά η μικρή χημική και μηχανική του σταθερότητα στο στενό εύρος θερμοκρασιών από 730 έως 804°C [11] περιορίζει σε μεγάλο βαθμό της εφαρμογές του. Επιπλέον, τα οξείδια της φθοριτικής δομής με υψηλή αγωγιμότητα οξυγόνου (Bi_2O_3 ή CeO_2) εμφανίζουν και ταυτόχρονη μικρή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα σε χαμηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου [12].

2.5.3.2 Πρωτονιακοί αγωγοί

Τα υλικά αυτά είναι στερεά με σημαντική πρωτονιακή αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 200°C. Συνήθως, πρόκειται για υλικά, όπως η β-αλούμινα στην οποία τα υδρογόνο-κατιόντα έχουν αντικαταστήσει τα ιόντα νατρίου Na^+ στο δομικό πλέγμα. Επίσης, οι στερεοί ηλεκτρολύτες πολυμερικής μεμβράνης τύπου Nafion (βλέπε §2.5.2) παρουσιάζουν σημαντική πρωτονιακή αγωγιμότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι υψηλής θερμοκρασίας (500°C) πρωτονιακοί αγωγοί είναι οξείδια τύπου περοβσκίτη υποστηριζόμενα από SrCeO_3 . Στην περίπτωση του υλικού BaZrO_3 , σε αναλογία με τους περοβσκίτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου, η μεταφορά πρωτονίων επιτυγχάνεται με *doping* με ένα τρισθενές στοιχείο (όπως η ύττρια, Y) στη θέση του ζirkονίου (Zr), έτσι ώστε να εισαχθούν διαθέσιμες θέσεις οξυγόνου. Σε σύγκριση με άλλους συσχετιζόμενους περοβσκίτες, όπως οι BaCeO_3 και SrCeO_3 που έχουν εξετασθεί, το BaZrO_3 προσφέρει υψηλή αγωγιμότητα κι εξαιρετική χημική σταθερότητα. Παρόλα αυτά, είναι ιδιαίτερα

δυσκατέργαστο, με αποτέλεσμα η επεξεργασία πυκνών ηλεκτρολυτικών μεμβρανών από αυτό το υλικό να παραμένει πρόκληση [4].

2.6 Ταξινόμηση κυψελίδων καυσίμου

Οι κυψελίδες καυσίμου ταξινομούνται σύμφωνα με τα χημικά χαρακτηριστικά του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2-2.

Πίνακας 2-2 Τύποι και χαρακτηριστικά συνηθέστερων κυψελίδων καυσίμου [1].

Τύπος	Ηλεκτρολύτης	Θερμοκρασία λειτουργίας/ °C	Καύσιμο	Οξειδωτικό	Απόδοση
AFC	Καυστικό κάλιο	50-200 °C	Καθαρό H ₂ ή υδραζίνη	O ₂ /αέρας	50-55%
DMFC	Πολυμερές	60-200 °C	MeOH	O ₂ /αέρας	40-55%
PAFC	Φωσφορικό οξύ	160-210 °C	H ₂ από H/C και αλκοάλη	O ₂ /αέρας	40-50%
SAFC	Θειικό οξύ	80-90 °C	Αλκοόλη ή H ₂ <100%	O ₂ /αέρας	40-50%
PEMFC	Πολυμερές, μεμβράνη πρωτονιακής αγωγιμότητας	50-80 °C	H ₂ ή MeOH	O ₂ /αέρας	40-50%
MCFC	Τηγμένων ανθρακικών αλάτων	630-650 °C	H ₂ , CO, φυσικό αέριο, προπάνιο ντίζελ	CO ₂ /O ₂ /αέρας	50-60%
SOFC	Κεραμικός (όπως YSZ ή ντοπαρισμένος περοβσκίτης)	600-1000 °C	Φυσικό αέριο ή προπάνιο - άλλοι H/C	O ₂ /αέρας	45-60%
PCFC	Λεπτή μεμβράνη από βάρια-δημήτρια	600-700 °C	H/C	O ₂ /αέρας	45-60%

Οι πέντε πρώτοι τύποι χαρακτηρίζονται από χαμηλές έως μέσες θερμοκρασίες λειτουργίας (50-210°C) και σχετικά χαμηλές αποδόσεις (40-50% όταν λειτουργούν με διαθέσιμα καύσιμα, όπως μεθανόλη και υδρογονάνθρακες, 50% όταν χρησιμοποιούν καθαρό υδρογόνο).

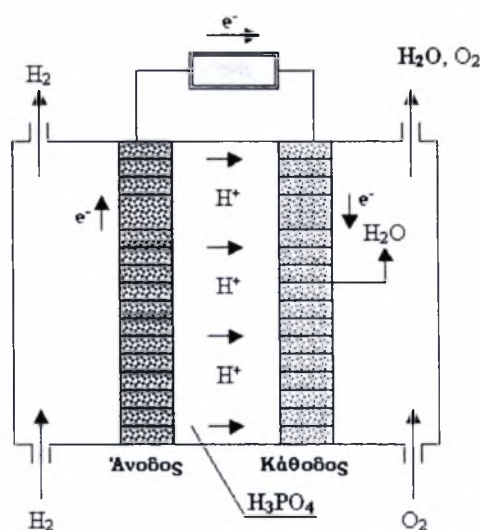
2.6.1 Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος

Η τεχνολογία των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFCs) παίζει σημαντικότατο ρόλο στη βιομηχανία των διαστημικών προγραμμάτων και αποτελεί την πιο ώριμη τεχνολογία των κυψελών καυσίμου που ήδη υπάρχει. Τα PAFCs συγκαταλέγονται στους πιο εξελιγμένους τύπους, με μεγάλη ανάπτυξη στις ΗΠΑ και την Ιαπωνία. Τα PAFCs λειτουργούν στο θερμοκρασιακό εύρος των 100 έως 220°C και εμφανίζουν

διάρκεια ζωής η οποία φθάνει τις 40000 ώρες λειτουργίας. Παράγουν ηλεκτρική ενέργεια με αποδόσεις που ξεπερνούν το 40%, απόδοση σχετικά υψηλή, αν σκεφτεί κανείς ότι τα συμβατικά συστήματα, όπως οι θερμικές μηχανές χαρακτηρίζονται από αποδόσεις όχι υψηλότερες από 30%. Σημαντικό τους, όμως, μειονέκτημα αποτελεί η δηλητηρίαση (απενεργοποίηση) του λευκοχρύσου στο ηλεκτρόδιο της ανόδου από την παρουσία του μονοξειδίου του άνθρακα στο καύσιμο, η συγκέντρωση του οποίου δεν πρέπει να ξεπερνά το 2% κ.ο [13].

2.6.1.1 Αρχή λειτουργίας των PAFCs

Το ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου φωσφορικού οξέος χρησιμοποιεί για ηλεκτρολύτη πρωτονιακό αγωγό. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος κατά τη λειτουργία φαίνονται στο Σχήμα 2-5. Τα ηλεκτρόδια αποτελούνται από διασπαρμένα σωματίδια καταλύτη, κυρίως, λευκοχρύσου (Pt) ή κράματα του Pt υποστηριζόμενο σε μαύρο άνθρακα (carbon black). Τα ιόντα υδρογόνου στην άνοδο, διέρχονται μέσω του ηλεκτρολύτη για να αντιδράσουν με το οξυγόνο της καθόδου και τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από την άνοδο κινούνται προς την κάθοδο μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, προς παραγωγή νερού και ηλεκτρικής ενέργειας. Το νερό ως παραπροϊόν της αντίδρασης απομακρύνεται με τη μορφή ατμού στην πλευρά της καθόδου. Για να επιτευχθεί η απομάκρυνση του νερού, το σύστημα πρέπει να λειτουργεί σε θερμοκρασία 190°C, περίπου. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας, το παραγόμενο νερό διαλύεται στον ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα να είναι ανέφικτη η αποβολή του με τη μορφή ατμού. Στους 210°C, περίπου, το φωσφορικό οξύ αρχίζει να διύσταται [14].



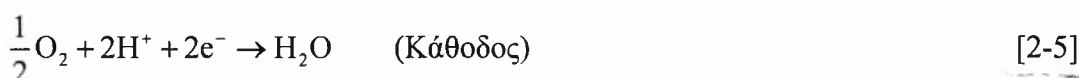
Σχήμα 2-5 Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου φωσφορικού οξέος.

Η απόδοση της κυψέλης καυσίμου φωσφορικού οξέος είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με τους άλλους τύπους κυψελών και για το λόγο αυτό τα συστήματα αυτά απαιτούν περισσότερο χρόνο προθέρμανσης σε αντίθεση, για παράδειγμα, με τα κελιά καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.

Αν και εμφανίζουν αυτά τα μειονεκτήματα, υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός πλεονεκτημάτων αυτής της τεχνολογίας, όπως είναι η απλή κατασκευή, η σταθερότητα και η χαμηλή πτητικότητα του ηλεκτρολύτη.

2.6.1.2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα κελί καυσίμου φωσφορικού οξέος είναι οι εξής:



Η συνολική αντίδραση δίνεται από την εξίσωση:



Η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας του PAFC το καθιστά προσιτό και υποψήφιο για ευρείας κλίμακας εφαρμογές. Η απόδοσή των PAFCs είναι μικρότερη εκείνης των AFCs, εξαιτίας της αργής αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο. Επίσης το κελί απαιτεί την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων σε αέριο υψηλής περιεκτικότητας σε υδρογόνο (>95% κ.ο). Παρόλα αυτά η απόδοση των συστημάτων PAFCs βελτιώνεται εξαιτίας της υψηλότερης θερμοκρασίας και της μικρότερης πολυπλοκότητας κατά τη μετατροπή του καυσίμου. Η θερμότητα που απελευθερώνεται από την κυψέλη βρίσκεται σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία για να θερμάνει νερό ή αέρα σε ένα σύστημα που λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση (1atm).

2.6.1.3 Ηλεκτρολύτης των PAFCs

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιούταν συνήθως, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, αποτελούταν από διάλυμα φωσφορικού οξέος 95% κ.β σε φορέα πυριτικού καρβιδίου (SiC). Σήμερα, η χρήση φωσφορικού οξέος με περιεκτικότητα 100% ελαχιστοποιεί την τάση ατμών του νερού, καθιστώντας εύκολη τη διαχείριση (management) του νερού στην

κυψέλη. Το κέλυφος το οποίο χρησιμοποιείται για τη διατήρηση του φωσφορικού οξέος, είναι κατασκευασμένο από καρβίδιο του πυριτίου SiC [6]. Το κέλυφος που περιέχει το φωσφορικό οξύ, αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά συστατικά των PAFCs, διότι έχει άμεση επίδραση στην ιοντική αγωγιμότητα και τη *διαπερατότητα* (crossover) των αέριων αντιδρώντων. Για το σκοπό αυτό το κέλυφος πρέπει να είναι αρκετά υγρό για να διατηρεί ένα ικανό ποσό οξέος σε κατάσταση λειτουργίας και να έχει κατάλληλη μηχανική αντοχή. Το κέλυφος περιέχει επίσης μικρή ποσότητα PTFE [15]. Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος με περιεκτικότητα ηλεκτρολύτη φωσφορικού οξέος 100% κ.β λειτουργούν σε θερμοκρασία από 150 έως 220°C. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες το φωσφορικό οξύ είναι «*φτωχός*» ιοντικός αγωγός. Επίσης, ο ηλεκτρολύτης φωσφορικού οξέος εμφανίζει χαμηλή πτητικότητα για θερμοκρασίες λειτουργίας πάνω από 150°C, το οποίο αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα, αφού η συνήθης θερμοκρασία λειτουργίας των PAFCs είναι περίπου 200°C. Το H₃PO₄ έχει πολύ καλή θερμοχημική σταθερότητα και χαμηλή τάση ατμών, ακόμη και στους 200°C, σε σύγκριση με άλλα οξέα, όπως είναι το HClO₄, H₂SO₄, HF και το HCl. Για τους λόγους αυτούς το H₃PO₄ είναι το μοναδικό ανόργανο οξύ που έχει αναπτυχθεί για χρήση σε κελιά καυσίμου.

2.6.1.4 Ηλεκτρόδια των PAFCs

Στα μέσα της δεκαετίας του 1960, τα συμβατικά πορώδη ηλεκτρόδια ήταν κατασκευασμένα από πολύ-τετρα-φθορο-αιθυλένιο (PTFE) ενωμένο με μαύρο λευκόχρυσο (Pt black) και η ποσότητα επίστρωσης (loading) ήταν περίπου 9 mg Pt/cm² [16]. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών ο Pt υποστηριζόμενος από μαύρο άνθρακα (carbon black) αντικατέστησε το PTFE/Pt-black. Πραγματοποιήθηκε σημαντική μείωση στο φορτίο του καταλύτη (*loading*) με χαρακτηριστικές τιμές 0.10 mg Pt/cm² στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και περίπου 0.50 mg Pt/cm² στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Η θερμοκρασία λειτουργίας και η συγκέντρωση του ηλεκτρολυτικού οξέος των PAFCs αυξήθηκαν (περίπου 200°C) για την επίτευξη υψηλότερων αποδόσεων. Οι αργές κινητικές αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο επιβάλλουν τη χρήση Pt ως ηλεκτρόδιο καθόδου, πράγμα το οποίο συνεπάγεται αύξηση του κόστους. Ένα από τα σημαντικότερα επιτεύγματα στον τομέα της τεχνολογίας των PAFCs ήταν η ανάπτυξη των υλικών «*carbon blacks*» και του γραφίτη (graphite) ως υλικά κατασκευής ηλεκτροδίων για κυψέλες καυσίμου [5, 6]. Ο άνθρακας χαρακτηρίζεται από μερικές σημαντικές λειτουργίες, όπως:

- η διασπορά του καταλύτη Pt για καλή σύνθεση του καταλυτικού μετάλλου,

- η ύπαρξη μικροπόρων στο ηλεκτρόδιο για μέγιστη διάχυση αερίου στην καταλυτική επιφάνεια, καθώς και ως υλικό διεπιφάνειας μεταξύ ηλεκτροδίου ηλεκτρολύτη και,
- η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του καταλύτη.

Η χρήση της μεγάλης ειδικής επιφάνειας του μαύρου άνθρακα (carbon black) για την υποστήριξη του Pt επιτρέπει σημαντική μείωση στην ποσότητα του Pt, χωρίς να μειώνεται η απόδοση του ηλεκτροδίου της κυψέλης καυσίμου. Έχει αναφερθεί ότι απουσία άνθρακα θα ήταν αδύνατον να κατασκευαστεί ένα φθινό [17], σχετικά, κελί καυσίμου φωσφορικού οξέος, μιας και κανένα άλλο υλικό δε συνδυάζει ιδιότητες, όπως υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, καλή αντοχή σε διάβρωση, χαμηλή πυκνότητα και καλές ιδιότητες της επιφάνειας με χαμηλό κόστος. Παρόλα αυτά, όμως, η διάβρωση του άνθρακα και η διαλυτοποίηση του λευκοχρύσου γίνεται σημαντική για τάσεις κελιών πάνω από ~ 0.8 V. Συνεπώς, αποφεύγεται η επιβολή χαμηλής πυκνότητας ρεύματος για τάση κελιού μεγαλύτερη των 0.8 V σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. Τα πορώδη ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στα PAFCs περιγράφονται εκτενώς στη διεθνή βιβλιογραφία [18].

Η άνοδος του PAFC παρουσιάζει ευαισθησία σε ορισμένα αέρια ακόμη και όταν αυτά βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, όπως είναι, κυρίως, το μονοξείδιο του άνθρακα και το υδρόθειο. Το ρεύμα τροφοδοσίας καυσίμου στο ηλεκτρόδιο της ανόδου σε μια πρακτική εφαρμογή PAFC, όπου η θερμοκρασία λειτουργίας είναι περίπου 200°C , δεν πρέπει να περιέχει μεγαλύτερη συγκέντρωση από 2 % κ.ο CO [5] και περισσότερο από 20 ppm υδρόθειου H_2S [18]. Επιπλέον, το ηλεκτρόδιο της ανόδου του PAFC «υποφέρει» στην περίπτωση μη-καθαρού υδρογόνου που προέρχεται από τις διατάξεις επεξεργασίας καυσίμου. Γενικά, όμως, η απαίτηση για υψηλή καθαρότητα υδρογόνου μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας του κελιού καυσίμου.

2.6.2 Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων

Οι κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων ή MCFCs είναι ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου, όπου ο ηλεκτρολύτης τους είναι συνήθως τήγμα ανθρακικών αλάτων και βρίσκεται εμφυτευμένος σε κεραμική μήτρα κατασκευασμένη από LiAlO_2 . Η θερμοκρασία λειτουργίας τους κυμαίνεται από 600 έως 700°C , όπου σχηματίζεται τηγμένο άλας υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας. Λόγω της υψηλής, σχετικά, θερμοκρασίας λειτουργίας, τα MCFCs χρησιμοποιούν συνήθως νικέλιο (Ni) και οξείδιο του νικελίου (NiO) ως ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου, αντίστοιχα, τα οποία επαρκούν για την

προαγωγή της αντίδρασης, χωρίς τη χρήση ευγενών μετάλλων, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερο κόστος κατασκευής. Ένα από τα πλεονεκτήματα των MCFCs είναι ότι η απόδοση μετατροπής της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε ηλεκτρική, κυμαίνεται από 50 έως 60%.

2.6.2.1 Αρχή λειτουργίας των MCFCs

Στις υψηλές θερμοκρασίες (τυπικά 600-700°C), όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα ανθρακικά αλκάλια σχηματίζουν ένα άλας με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Τα ανθρακικά ιόντα CO_3^{2-} αποτελούν τα κινούμενα φορτία από την κάθοδο προς την άνοδο μέσω του ηλεκτρολύτη. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος κατά τη λειτουργία του MCFC φαίνονται στο Σχήμα 2-6. Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου, η κάθοδος πρέπει να τροφοδοτείται με διοξείδιο του άνθρακα, καθώς και με οξυγόνο, τα οποία συνθέτουν την ανθρακική ρίζα, που αποτελεί και το κινούμενο ιόν μεταξύ καθόδου και ανόδου.



Σχήμα 2-6 Κυψέλη καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων.

Στην άνοδο τα ανθρακικά ιόντα μετατρέπονται ξανά σε διοξείδιο του άνθρακα και για το λόγο αυτό υπάρχει μια καθαρή μεταφορά (net transfer) διοξειδίου του άνθρακα από την κάθοδο προς την άνοδο.

2.6.2.2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα κελί καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων είναι οι εξής:





Η συνολική αντίδραση δίνεται από την εξίσωση,



2.6.2.3 Ο ηλεκτρολύτης των MCFCs

Ο ηλεκτρολύτης ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων περιέχει τυπικά 60% κ.β ανθρακικό άλας περιορισμένο σε μια μήτρα από 40% κ.β LiOAlO_2 . Η μορφή $\gamma\text{-LiOAlO}_2$ αποτελεί την πιο σταθερή μορφή ηλεκτρολύτη του MCFC και χρησιμοποιείται με τη μορφή ινών (fibers).

2.6.2.4 Ηλεκτρόδια των MCFCs

Το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται στην άνοδο, πρέπει να μεταφερθεί στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, το οποίο μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε καίγοντας το ρεύμα της ανόδου με περίσσεια αέρα, είτε αναμιγνύοντας το αποτέλεσμα αυτό με το ρεύμα εισόδου της καθόδου, αφού έχει πραγματοποιηθεί η αποβολή νερού, είτε διαχωρίζοντας απευθείας το διοξείδιο του άνθρακα στο σημείο εξόδου της ανόδου.



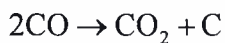
Ένα σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι το μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο, πιθανώς μέσω της διεργασίας της αντίδρασης αναμόρφωσης με υδρατμό (water gas shift reaction) το οποίο στους 650°C , φθάνει γρήγορα σε ισορροπία παρουσία νικελίου.

2.6.2.5 Προβλήματα των MCFCs

Ένα από τα προβλήματα των MCFCs είναι η αργή κινητική της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο. Επιπλέον, η διάλυση του οξειδίου του νικελίου, Εξίσωση 2-15, μπορεί να δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα με τη μετανάστευση του Ni προς την άνοδο, όπου ενδέχεται να δημιουργηθούν ηλεκτρονικά αγωγίμα μονοπάτια (pathways) μέσω του ηλεκτρολύτη, προκαλώντας το βραχυκύκλωμα της κυψέλης.



Ακόμη, στο καύσιμο τροφοδοσίας πρέπει να υπάρχει νερό για την αποφυγή εναπόθεσης άνθρακα (carbon deposition), που σχηματίζεται σύμφωνα με την αντίδραση *Boudouard*:



[2-12]

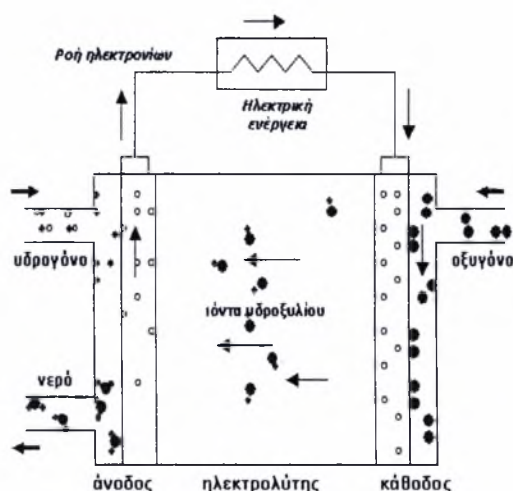
Η διαχείριση του ηλεκτρολύτη αποτελεί ένα επιπρόσθετο σημαντικό πρόβλημα στα MCFCs. Ο έλεγχος της *τριεπιφάνειας* (three-phase boundary) βασίζεται στον χειρισμό του βαθμού διαστολής του ανθρακικού άλατος έξω από το κέλυφος, στη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης, εξαιτίας ύπαρξης τριχοειδών φαινομένων. Με μια προσεκτική επιλογή στο μέγεθος των πόρων τόσο των ηλεκτροδίων όσο και του ηλεκτρολύτη, μπορεί να πραγματοποιηθεί μια βέλτιστη κατανομή του ηλεκτρολύτη, αλλά με την πάροδο του χρόνου, έχει βρεθεί μια αργή αλλά σταθερή απώλεια του ηλεκτρολύτη που οδηγεί σε βαθμιαία πτώση της απόδοσης. Η πτώση αυτή μπορεί να είναι καταστροφική για το κελί καυσίμου, εάν η απώλεια του ηλεκτρολύτη από τη μήτρα οδηγήσει σε φαινόμενα διαπερατότητας της μήτρας από τα καύσιμα αέρια. Η «*διαπερατότητα*» του αερίου, το λεγόμενο *gas crossover*, συνοδεύεται από έντονη πτώση της απόδοσης και για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός υγρού υμένα σε κάθε περίπτωση [19].

2.6.3 Κυψελίδες καυσίμου αλκαλικών αλάτων

Τα κελιά καυσίμου αλκαλικού τύπου (AFCs) χρησιμοποιούν ηλεκτρολύτη από υδατικό διάλυμα καυστικού καλίου (KOH). Είναι αρκετά ευαίσθητα, όχι μόνο στο μονοξείδιο του άνθρακα, το οποίο δρα ως δηλητήριο για τα ηλεκτρόδια-καταλύτες, αλλά και στο διοξείδιο του άνθρακα. Αυτό έχει οδηγήσει στην εφαρμογή τους σε διαστημικά προγράμματα, εάν και μερικά από τα πρώτα πειραματικά οχήματα χρησιμοποιούσαν AFCs για παραγωγή ενέργειας. Η θερμοκρασία λειτουργίας των AFCs είναι περίπου 70°C. Χρησιμοποιούνταν ευρέως για διαστημικές και στρατιωτικές εφαρμογές, όπου τροφοδοτούταν με καθαρό υδρογόνο ως καύσιμο. Η ευαισθησία τους, όμως, στην παρουσία διοξειδίου του άνθρακα, έχει περιορίσει την έρευνα και την ανάπτυξη.

2.6.3.1 Αρχή λειτουργίας των αλκαλικών κυψελών καυσίμου

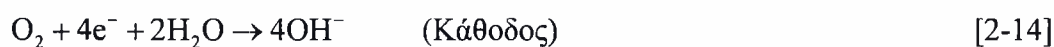
Το φέρον φορτίο των AFCs είναι το ιόν υδροξυλίου (OH⁻) το οποίο κινείται από την κάθοδο προς την άνοδο μέσω του ηλεκτρολύτη, όπου και αντιδρά με το υδρογόνο που τροφοδοτεί το ηλεκτρόδιο της ανόδου για την παραγωγή νερού και ηλεκτρικής ενέργειας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-7.



Σχήμα 2-7 Αρχή λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου τύπου AFC.

2.6.3.2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος σε ένα αλκαλικό κελί καυσίμου, είναι οι εξής:



Η συνολική αντίδραση:

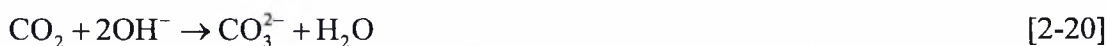


Πραγματοποιείται συνεχής διάχυση ιόντων OH^- από την κάθοδο προς την άνοδο, ενώ το H_2O διαχέεται προς την αντίθετη κατεύθυνση. Τα υδροξύλια αντιδρούν με το υδρογόνο στην άνοδο απελευθερώνοντας ενέργεια, ηλεκτρόνια και παράγοντας νερό. Στην κάθοδο το οξυγόνο αντιδρά με τα ηλεκτρόνια του ηλεκτροδίου και το νερό του ηλεκτρολύτη, σχηματίζοντας νέα ιόντα υδροξυλίου. Για τη συνεχή διεξαγωγή των παραπάνω αντιδράσεων τα υδροξύλια πρέπει να έχουν τη δυνατότητα να περάσουν μέσα από τον ηλεκτρολύτη και πρέπει να υπάρχει μια ροή ηλεκτρονίων από την άνοδο προς την κάθοδο.

Τα στοιχεία καυσίμου αλκαλικού τύπου πλεονεκτούν στο γεγονός ότι εμφανίζουν χαμηλή υπέρταση ενεργοποίησης στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, όπου λαμβάνει χώρα η αναγωγή του οξυγόνου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη γρήγορη αναγωγή του οξυγόνου στο αλκαλικό σύστημα, προσφέροντας τάση λειτουργίας 0.875 V/κυψελίδα, υψηλότερη εκείνης της κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC) [2].

2.6.3.3 Ηλεκτρολύτης των AFCs

Ο ηλεκτρολύτης έχει τριπλό ρόλο. Από τη μια πλευρά μεταφέρει τα διαλυμένα αντιδρώντα στο ηλεκτρόδιο και από τη άλλη άγει τα ιοντικά φορτία μεταξύ των ηλεκτροδίων, ολοκληρώνοντας με αυτόν τον τρόπο το ηλεκτρικό κύκλωμα της κυψέλης. Παρέχει, επίσης, ένα φυσικό εμπόδιο για να αποτρέπει την απευθείας ανάμιξη του καυσίμου και του οξειδωτικού. Η συγκέντρωση του KOH μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας του AFC, η οποία κυμαίνεται από 65°C έως 220°C. Συνήθως, χρησιμοποιείται ηλεκτρολύτης KOH με συγκέντρωση 85% κ.β για υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας (~250°C) ή 35-50% κ.β KOH για χαμηλές θερμοκρασίες (<120°C). Ως ηλεκτρολυτικό υλικό μπορεί ακόμη να χρησιμοποιηθεί το καυστικό νάτριο (NaOH), εμφανίζει όμως ορισμένα μειονεκτήματα σε σχέση με το καυστικό κάλιο, όπως χαμηλότερη διαλυτότητα του ανθρακικού νατρίου σε σχέση με το ανθρακικό κάλιο. Το γεγονός ότι χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματα αλκαλικών αλάτων καθιστά το κόστος του ηλεκτρολύτη των AFCs αρκετά μικρό, μικρότερο από οποιαδήποτε άλλο τύπο κελιών καυσίμου. Ένα χαρακτηριστικό των AFCs είναι η μεγάλη ευαισθησία τους στο CO₂ το οποίο υπάρχει και στον ατμοσφαιρικό αέρα. Το CO₂ αντιδρά με τον ηλεκτρολύτη KOH, Εξίσωση 2-20, προς το σχηματισμό ανθρακικού καλίου K₂CO₃, προκαλώντας ραγδαία δηλητηρίασή του και μειώνοντας σημαντικά, με τον τρόπο αυτό, την απόδοση της κυψέλης. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται συνεχής αλλαγή του ηλεκτρολύτη. Η υψηλή ευαισθησία των αλκαλικών ηλεκτρολυτών στην παρουσία CO₂ οφείλεται στο γεγονός ότι σχηματίζονται καρβίδια που φράσσουν τους ενεργούς πόρους του ηλεκτρολύτη (*blockage*). Έτσι, τα AFCs περιορίζονται σε κλειστό περιβάλλον, όπως διαστημικές και υποθαλάσσιες εφαρμογές και τα οποία πρέπει να τροφοδοτούνται τόσο με καθαρό υδρογόνο στην άνοδο όσο και καθαρό οξυγόνο στην κάθοδο. Επιπρόσθετα, ενώσεις όπως το CO, το νερό H₂O και το μεθάνιο CH₄, αποτελούν δηλητήρια για τα AFCs.



Αυτό είναι ένα από τα πιο καταστρεπτικά αποτελέσματα που συνεπάγεται μικρή διάρκεια ζωής των AFCs. Η απομάκρυνση του 0.03% διοξειδίου του άνθρακα από τον ατμοσφαιρικό αέρα μπορεί να επιτευχθεί με χημική απορρόφηση [6]. Σημαντικό πρόβλημα, όμως, αποτελεί η αποβολή των προϊόντων της καύσης στο κελί, όπου το νερό μπορεί να διαπεράσει τον ηλεκτρολύτη προκαλώντας την αραίωσή του, πράγμα το οποίο θα έχει ως αποτέλεσμα την πτώση της τάσης λειτουργίας.

2.6.3.4 Ηλεκτρόδια των AFCs

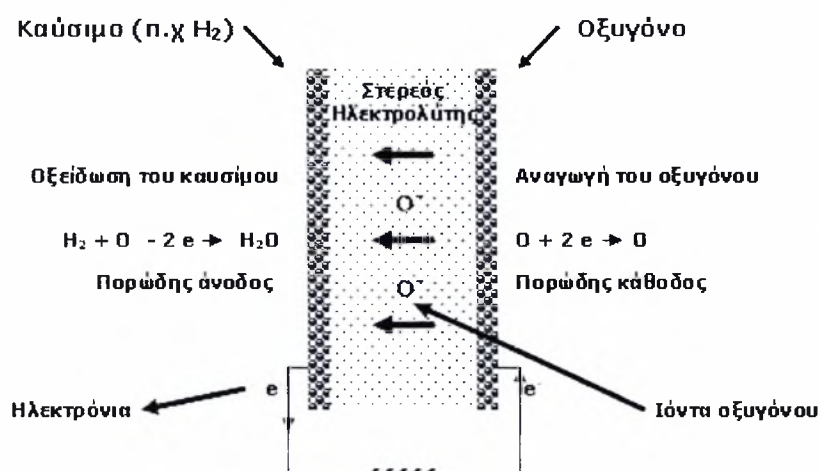
Όσον αφορά στην κατασκευή των ηλεκτροδίων των AFCs, η κάθοδος μπορεί να παρασκευαστεί από μη ευγενή μέταλλα, πράγμα που μειώνει σημαντικά το κόστος παρασκευής των AFCs. Η δυνατότητα επιλογής των καταλυτών είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με τα όξινα κελιά, τα οποία περιορίζονται κυρίως στη χρήση Pt και/ή άλλων της ομάδας του Pt και WC. Ηλεκτροκαταλύτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι το νικέλιο (Ni), ο άργυρος (Ag), ορισμένα μεταλλικά οξείδια και ευγενή μέταλλα. Βασικά συστατικά των ηλεκτροδίων των AFCs αποτελούν τα μίγματα ανθράκων, καθώς και το PTFE (τεφλόν). Τα πορώδη ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται σε κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, όπως τα AFCs, αποτελούνται από μια σύνθετη δομή που περιέχει λευκόχρυσο (Pt) ως ηλεκτροκαταλύτη, υποστηριζόμενο σε μεγάλη επιφάνεια από άνθρακα (carbon black) και σκόνη (binder) από πολύ-τετρα-φθορο-αιθυλένιο (PTFE). Στα πορώδη αυτά ηλεκτρόδια, το PTFE είναι υδροφοβικό και συνεπώς ενεργεί ως μέσο προστασίας από την υγρασία (*wet-proofing agent*). Επιπλέον, το PTFE συμπεριφέρεται και ως μεμβράνη που επιτρέπει τη διαπερατότητα του αερίου και ο μαύρος άνθρακας είναι ένας ηλεκτρονιακός αγωγός που παρέχει μεγάλη ειδική επιφάνεια για την υποστήριξη του καταλύτη. Ο λευκόχρυσος παίζει το ρόλο του καταλύτη που προάγει το ρυθμό των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων (οξειδωσης/αναγωγής) για μια δεδομένη επιφάνεια. Ο μαύρος άνθρακας (carbon black) εμφανίζει έως ένα βαθμό υδροφοβικές τάσεις, οι οποίες εξαρτώνται από τις ιδιότητες της επιφάνειας του υλικού. Παρουσία, όμως, CO ή ενώσεων του θείου (S) είναι δυνατή η δηλητηρίαση των ηλεκτροδίων που είναι κατασκευασμένα από λευκόχρυσο (Pt).

2.6.4 Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs) είναι οι πιο αποδοτικές διατάξεις μετατροπής της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε ηλεκτρική και αποτελούν μια υψηλά υποσχόμενη τεχνολογία. Αρχικά, οι βασικές ιδέες και τα υλικά προτάθηκαν από τον Nernst και του συναδέλφους του στα τέλη του 19^{ου} αιώνα [20], ωστόσο σημαντική πρόοδος συνεχίζει να γίνεται. Οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη λειτουργούν στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-1000°C και για το λόγο είναι ευέλικτες στην επιλογή του καυσίμου επιτρέποντας εσωτερική αναμόρφωση και προάγουν τη γρήγορη κινητική ηλεκτροδίων κατασκευασμένων από μη ευγενή μέταλλα. Η απόδοση των SOFCs είναι αρκετά υψηλή και μπορεί να φθάσει το 70%, παρέχοντας περιθώριο της τάξης του 20% στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται σε συνδυασμένο κύκλο ανάκτησης θερμότητας.

2.6.4.1 Αρχή λειτουργίας των SOFCs

Στο Σχήμα 2-8 φαίνεται μια κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων οξυγόνου.



Σχήμα 2-8 Απεικόνιση κυψέλης καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.

Αποτελείται από στερεό κεραμικό ηλεκτρολύτη, όπως η ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (YSZ), που ενεργεί ως αγωγός ιόντων οξυγόνου κυρίως σε θερμοκρασίες από 600* έως 1000°C [4]. Το κεραμικό αυτό υλικό επιτρέπει στα άτομα του οξυγόνου να αναχθούν στην πορώδη επιφάνεια της καθόδου από τα ηλεκτρόνια, όπου και μετατρέπονται σε ιόντα οξυγόνου, τα οποία στη συνέχεια μεταφέρονται μέσω του κεραμικού υλικού στη ζώνη της ανόδου, η οποία τροφοδοτείται με καύσιμο. Στην άνοδο τα ιόντα οξυγόνου αντιδρούν με το καύσιμο (π.χ υδρογόνο) απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια, τα οποία κινούνται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος. Για την παρασκευή μιας τέτοιας κυψελίδας απαιτούνται 5 μέρη: ο ηλεκτρολύτης, η άνοδος, η κάθοδος και δύο αγωγοί (σύρματα).

2.6.4.2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Όταν η κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη τροφοδοτείται με καύσιμο το καθαρό υδρογόνο και οξυγόνο (ή αέρα) το οξειδωτικό, τότε στο ηλεκτρόδιο της ανόδου η αντίδραση που λαμβάνει μέρος είναι η εξής:



ενώ στο ηλεκτρόδιο της καθόδου:



Έτσι, η συνολική αντίδραση περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:



2.6.4.3 Συστατικά στοιχεία και υλικά των SOFCs

Η ανάπτυξη των κατάλληλων υλικών είναι ίσως ο πιο καθοριστικός παράγοντας για την επιτυχή πορεία των κυψελίδων καυσίμου. Τα υλικά ενός SOFC πρέπει να καλύπτουν τις συγκεκριμένες ανάγκες για τις οποίες προορίζεται η λειτουργία τους. Έτσι η επιλογή τους γίνεται με βάση τα παρακάτω γενικά κριτήρια [1, 13] .

- Ικανοποιητική αγωγιμότητα των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη,
- Επαρκής χημική και δομική σταθερότητα στις συνθήκες λειτουργίας και παρασκευής,
- Αμελητέα αντιδραστικότητα και διαχυτότητα μεταξύ των στοιχείων της κυψέλης,
- Συμβατότητα θερμικής διαστολής μεταξύ των στοιχείων της κυψέλης προς την αποφυγή αστοχιών και ρωγμών κατά τη λειτουργία της,
- Υψηλό πορώδες των ηλεκτροδίων για τη μεταφορά των αερίων στα ενεργά κέντρα του καταλύτη,
- Χαμηλό κόστος.

Ιδιαίτερης σημασίας είναι και η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας η οποία παίζει ουσιαστικό ρόλο στην επιλογή των υλικών. Η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας από τους 1000°C περίπου στους 500-600°C προτάθηκε σχετικά νωρίς στην εξέλιξη των SOFCs [21], εάν και οι περισσότερες ερευνητικές προσπάθειες που παρατηρούνται προς αυτή την κατεύθυνση έχουν ξεκινήσει αρκετά πρόσφατα. Το φαινόμενο αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη νέων και οικονομικά αποτελεσματικών μεθόδων που βασίζονται στις διεργασίες παρασκευής λεπτών μεμβρανών [1] και που οδηγούν σε κελιά υποστηριζόμενα από ηλεκτρόδιο (anode-supported ή cathode supported) ή ηλεκτρολύτη (electrolyte-supported) [22, 23] διαμορφώνοντας ένα λιγότερο διακριτό σχήμα ανόδου-ηλεκτρολύτη-καθόδου.

2.6.4.4 Άνοδοι κυψελίδων καυσίμου τύπου SOFC

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η άνοδος πρέπει να είναι ηλεκτρονιακά αγωγήμη, σταθερή στο αναγωγικό περιβάλλον του καυσίμου και να διακρίνεται από επαρκές πορώδες για την ελεύθερη μετακίνηση του καυσίμου και των προϊόντων προς και από την άνοδο αντίστοιχα. Ένα τυπικό υλικό που ικανοποιεί τις παραπάνω απαιτήσεις είναι το νικέλιο, Ni.

Παρόλα αυτά, η θερμική διαστολή του νικελίου είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή της YSZ και επιπλέον, το νικέλιο είναι επιρρεπές στις θερμοκρασίες λειτουργίας της κυψέλης και σε φαινόμενα τήξης, επιφέροντας έτσι μείωση στο πορώδες της ανόδου. Αυτά τα προβλήματα παρακάμπτονται με τη χρήση ενός σύνθετου κεραμικού-μεταλλικού υλικού (cermet) από Ni και YSZ [24-27]. Σε αυτή την περίπτωση, η YSZ αποτρέπει την τήξη των σωματιδίων του νικελίου και παρέχει συμβατότητα με τον ηλεκτρολύτη στη θερμική διαστολή κι αυξημένη ιοντική αγωγιμότητα για την επέκταση της ζώνης αντίδρασης, που είναι γνωστή ως «τριοπιφάνεια» [13, 27]. Η ηλεκτροχημική αντίδραση μπορεί να λάβει χώρα μόνο στην τριοπιφάνεια, όπου η αέρια φάση, ο ιοντικός αγωγός και ο ηλεκτρονιακός αγωγός συνυπάρχουν. Αν υπάρχει ασυνέχεια σύνδεσης σε οποιαδήποτε από τις τρεις αυτές φάσεις, η αντίδραση δε μπορεί να πραγματοποιηθεί. Ομοίως, αν τα ιόντα από τον ηλεκτρολύτη ή τα μόρια της αέριας φάσης του καυσίμου δεν καταφέρουν να φτάσουν στο κέντρο της αντίδρασης, ή ακόμα, αν τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να απομακρυνθούν από αυτό, τότε αυτό το σημείο δε μπορεί να συνεισφέρει στη λειτουργία της κυψέλης [26]. Το μέγεθος της τριοπιφάνειας εξαρτάται από τη δομή και τη σύσταση, παρόλα αυτά έχει εκτιμηθεί με θεωρητικές και πειραματικές μεθόδους ότι αυτό εκτείνεται, όχι περισσότερο από περίπου 10 μm , από τον ηλεκτρολύτη στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Το Ni, το οποίο συνήθως αποτελεί το 30 με 50% της ανόδου, χρησιμοποιείται συνήθως σε διεργασίες εσωτερικής αναμόρφωσης, καθώς αποτελεί εξαιρετικό καταλύτη για την αναμόρφωση με υδρατμό. Στα SOFCs απευθείας οξείδωσης όμως, ή σε συνθήκες αναμόρφωσης, που ο λόγος υδρατμού προς καύσιμο είναι μικρότερος του 2, η χρήση του νικελίου οδηγεί σε φαινόμενα σχηματισμού άνθρακα (coking) [25, 26, 28]. Για τη αποφυγή της εναπόθεσης άνθρακα (αυξάνοντας το λόγο υδρατμού/καυσίμου [29]) χωρίς τη χρήση περίσσειας υδρατμού, πραγματοποιήθηκαν προσπάθειες προς την κατεύθυνση της μείωσης της καταλυτικής δραστηριότητας του νικελίου. Αυτό πραγματοποιήθηκε με προσθήκη σιδήρου Fe, χαλκού Cu ή οξειδίου του ασβεστίου CaO στο cermet του Ni/YSZ [28, 30] όπως και με τη χρήση λευκοχρύσου Pt, ροδίου Rd, τιτανίου Ti και ρουθηνίου Ru, ως καταλύτες αναμόρφωσης με υδρατμό. Συγκεκριμένα, τα cermet Ru/YSZ και Ti/YSZ [30, 31] επέδειξαν εξαιρετική δραστηριότητα και υψηλή αντίσταση προς το σχηματισμό άνθρακα. Ενθαρρυντικά αποτελέσματα έχουν σημειωθεί ακόμη στην περίπτωση της προσθήκης Ru, Ni ή Ti σε $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CrO}_3$ [32, 33] για τη χρήση υδρογονανθράκων ή υδρογόνου. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι έρευνες υλικών ανόδου για την απευθείας ηλεκτροχημική οξείδωση των υδρογονανθράκων, και ειδικότερα του μεθανίου, οι οποίες έχουν προσανατολιστεί προς τη χρήση, Pd-SDC (Samaria-doped Ceria), Ni-SDC [33, 34], Cu-

SDC [35] και CuO-ZrO_2 [36]. Τέλος, δραστηριότητα όσον αφορά την αναμόρφωση (με μερική οξείδωση) του μεθανίου παρατηρείται στη χρήση υλικών GDC (Gadolinium-doped Ceria) [37].

2.6.4.5 Κάθοδοι κυψελίδων καυσίμου τύπου SOFC

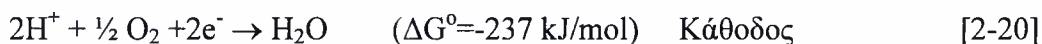
Για τη χρήση υλικών καθόδου κυψελίδων καυσίμου τύπου SOFC έχουν σημειωθεί σημαντικές εξελίξεις στο χώρο των περοβσκιτών και των περοβσκιτικών μικτών αγωγών (ιόντων-ηλεκτρονίων) [8]. Αν και οι ηλεκτρολύτες που βασίζονται στη ζirkονία χρησιμοποιούνται κυρίως σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών, τελευταία το ενδιαφέρον εστιάζεται σε υλικά ντοπαρισμένης δημήτριας για εφαρμογές χαμηλότερων θερμοκρασιών [38-40]. Στα αρχικά υποψήφια υλικά καθόδου περιλαμβανόταν οι περοβσκίτες LaCoO_3 , BaCoO_3 και LaMnO_3 [41]. Είχε βρεθεί ότι κάθε μια από αυτές τις στοιχειομετρικές συνθέσεις ήταν ακατάλληλη όσον αφορά στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες, αλλά ότι με «doping» με μια αλκαλική γαία, όπως Sr ή La στην περίπτωση του BaCoO_3 [42], μπορούσε να επιτευχθεί σημαντική βελτίωση της συμπεριφοράς της καθόδου. Από τις μελέτες αυτές αποδείχτηκε ότι η ιοντική αγωγιμότητα του $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) ήταν από τις υψηλότερες και η ηλεκτρική του αγωγιμότητα ήταν σχετικά χαμηλή, ενώ το $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) [43] βρέθηκε να έχει ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα της τάξης των 300 S cm^{-1} , αλλά φτωχή ιοντική αγωγιμότητα. Η αντικατάσταση της θέσης του λανθανίου (La) με Pr ($\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$) υποστηρίζεται ότι βελτιώνει περαιτέρω τις ηλεκτρικές ιδιότητες [44].

2.6.5 Κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης

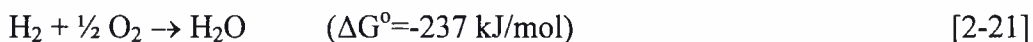
Στις κυψελίδες καυσίμου αυτού του τύπου, ο ηλεκτρολύτης είναι μια πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων, από θειικά πολυμερή, η οποία έχει υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα. Αποδίδουν σημαντικές ποσότητες ισχύος με σχετικά χαμηλό κόστος και εξασφαλίζουν μεγάλη διάρκεια ζωής, που ανέρχεται περίπου σε 100000 ώρες λειτουργίας. Το μόνο υγρό σε αυτό το είδος των κελιών είναι το νερό, οπότε τα πιθανά προβλήματα διάβρωσης ελαχιστοποιούνται. Τυπικά, τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από πλατίνα σε φορέα άνθρακα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για την άνοδο όσο και για την κάθοδο.

2.6.5.1 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

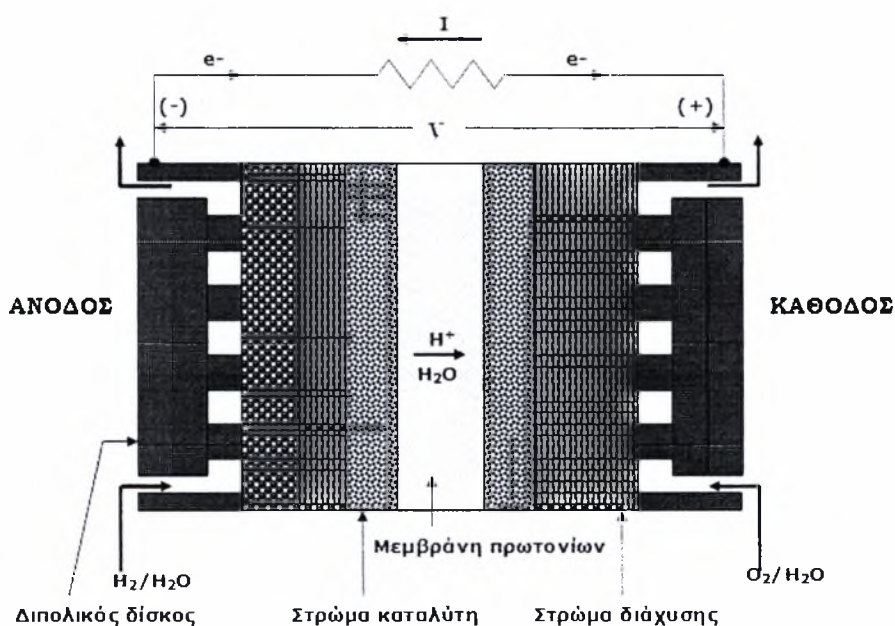
Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα κελί καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης είναι οι εξής:



Και η συνολική αντίδραση,



Η διαχείριση της ροής του νερού στη μεμβράνη αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για την ορθή λειτουργία της κυψελίδας. Το νερό που φθάνει στη μεμβράνη δεν πρέπει να εξατμίζεται γρηγορότερα από ότι παράγεται, γιατί η μεμβράνη πρέπει να ενυδατώνεται συνεχώς για να μη χάσει την ιοντική της αγωγιμότητα. Οι κυψελίδες αυτές λειτουργούν σε θερμοκρασίες ως 100°C, κυρίως όμως η λειτουργία τους περιορίζεται μεταξύ των 60°C και των 80°C λόγω των περιορισμών που θέτει το πολυμερές. Εξαιτίας των προβλημάτων που παρουσιάζονται με το ισοζύγιο του νερού, το καύσιμο που τροφοδοτείται πρέπει να είναι πλούσιο σε υδρογόνο με μηδαμινές εκπομπές CO ώστε να αποφευχθεί η δηλητηρίαση του καταλύτη. Εκτεταμένη προ-επεξεργασία του καυσίμου χρειάζεται σε άλλα καύσιμα όχι τόσο πλούσια σε H₂, καθώς η άνοδος εύκολα δηλητηριάζεται, έστω και με μικρή ποσότητα CO ή θεικών ενώσεων.



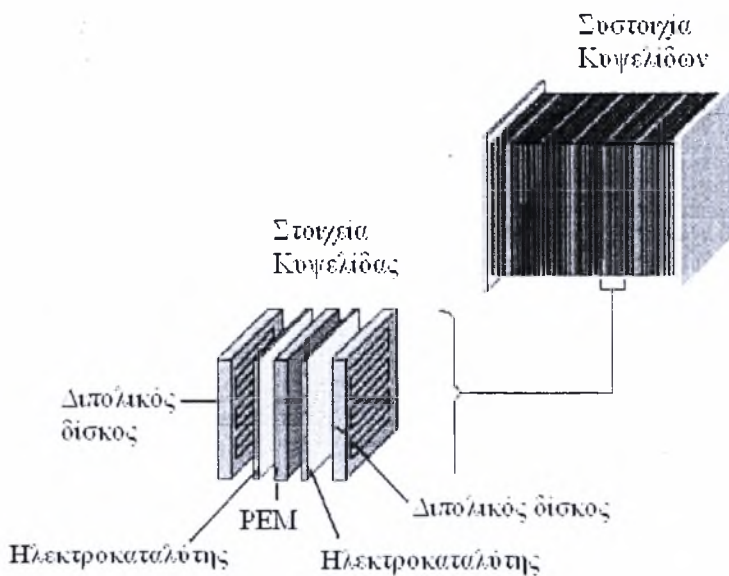
Σχήμα 2-9 Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου τύπου PEMFC.

Τα PEMFCs χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, κυρίως για την παραγωγή ισχύος στα αυτοκίνητα που χρησιμοποιούν κυψελίδες καυσίμου (FCVs). Συνεπώς, το υψηλό ενδιαφέρον για αυτού του είδους την τεχνολογία επέφερε επενδύσεις που αφορούσαν το συγκεκριμένο γνωστικό αντικείμενο, υποβαθμίζοντας όλους τους άλλους

τύπους κυψελίδων καυσίμου. Παρόλο που υπήρξε σημαντική ανάπτυξη στα PEMFCs όσον αφορά μη κινητές εφαρμογές, πρόσφατα το ενδιαφέρον της έρευνας έχει στραφεί και σε φορητές συσκευές.

2.6.5.2 Πλεονεκτήματα των PEMFCs

Τα κελιά καυσίμου με πολυμερική μεμβράνη έχουν στερεό ηλεκτρολύτη ο οποίος αποδίδει ικανοποιητική αντίσταση στην διαπερατότητα (crossover) του καυσίμου. Η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας των συγκεκριμένων κελιών επιτρέπει την γρήγορη εκκίνηση τους και με την απουσία διαβρωτικών συνιστωσών δεν απαιτείται ιδιαίτερος προβληματισμός σχετικά με τα υλικά κατασκευής του κελιού. Σύμφωνα με δοκιμές που έγιναν, τα PEMFCs μπορούν να αποδώσουν υψηλές πυκνότητες ισχύος που φθάνουν ως τα $2\text{W}/\text{cm}^2$. Τα PEMFCs έχουν μεγαλύτερη απόδοση όταν χρησιμοποιούν υδρογόνο ως καύσιμο. Για μεγαλύτερη ισχύ οι κυψελίδες καυσίμου μπορούν να συνδεθούν μεταξύ τους αποτελώντας μια συστοιχία, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-10.



Σχήμα 2-10 Συστοιχία κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM.

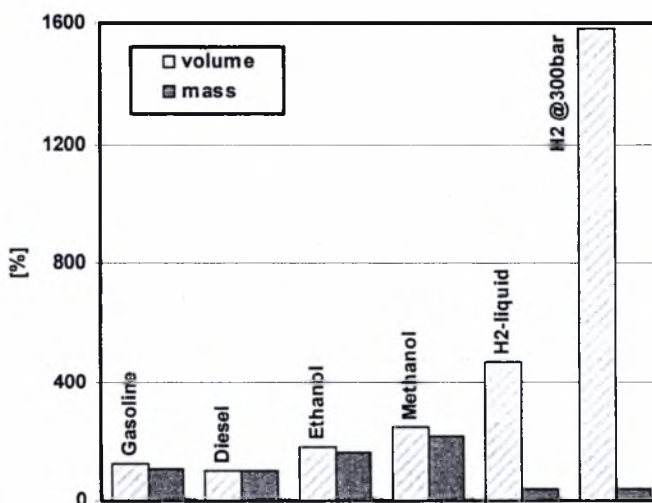
2.6.5.3 Μειονεκτήματα των PEMFCs

Οι χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας τους και το μικρό εύρος διακύμανσης της θερμοκρασίας καθιστά δύσκολη τη διαχείριση της θερμότητας, ειδικότερα σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, όπου μεγάλα ποσά θερμότητας εκλύονται χωρίς να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βάση ενός άλλου κύκλου. Η διαχείριση του νερού είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας στο σχεδιασμό ενός PEMFC, καθώς πρέπει να διασφαλιστεί η επαρκής ενυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης, όπως και η αποφυγή μεγάλων

ποσοτήτων νερού σε αυτή. Επιπρόσθετα, τα PEMFCs είναι πολύ ευάλωτα λόγω του ότι ο καταλύτης μπορεί να δηλητηριαστεί ακόμα και από ίχνη CO, αμμωνίας και άλλων ουσιών που προκαλούν μόλυνση. Τα μειονεκτήματα μπορούν, όμως, να αντιμετωπιστούν ως ένα βαθμό, μειώνοντας την πυκνότητα του ρεύματος λειτουργίας και αυξάνοντας το φορτίο του ηλεκτροκαταλύτη. Οι δύο πιθανές αυτές αλλαγές, όμως, επιφέρουν αύξηση στο κόστος του συστήματος. Τέλος, για τα κελιά καυσίμου με πολυμερική μεμβράνη που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο, η ανάγκη για την ανάπτυξη της κατάλληλης υποδομής που αφορά την αποθήκευση του υδρογόνου κυρίως αποτελεί ένα εμπόδιο στην ταχεία εξάπλωσή τους στην αγορά.

2.6.5.4 Κυψελίδα καυσίμου τροφοδοτούμενη με υδρογόνο

Σε μια κυψελίδα καυσίμου, η χρήση υδρογόνου (H_2) ως καύσιμο έχει ως αποτέλεσμα το μοναδικό προϊόν της καύσης να είναι το νερό. Εξαρχής το υδρογόνο αποτελεί το ιδανικό καύσιμο για τις κυψελίδες καυσίμου, επειδή επιτρέπει ταχεία και υψηλής απόδοσης αντίδραση και επιπλέον οι μηχανισμοί της αντίδρασης είναι σε σύγκριση με άλλα καύσιμα πιο κατανοητοί. Παρόλα αυτά, υπάρχουν τρία κύρια μειονεκτήματα που χαρακτηρίζουν τη χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο σε κυψελίδες καυσίμου τόσο φορητών όσο και κινητών εφαρμογών: α) η ικανότητα παραγωγής υδρογόνου είναι περιορισμένη, β) δεν υπάρχει σήμερα υποδομή παραγωγής και αποθήκευσης υδρογόνου και γ) η ενεργειακή πυκνότητα του υδρογόνου είναι χαμηλή.



Σχήμα 2-11 Όγκοι και βάρη διαφόρων καυσίμων συγκρινόμενα με εκείνα του υδρογόνου για το ίδιο ενεργειακό ισοδύναμο (τα αποτελέσματα έχουν κανονικοποιηθεί με βάση το diesel, δηλαδή οι τιμές του diesel είναι 100%) [45].

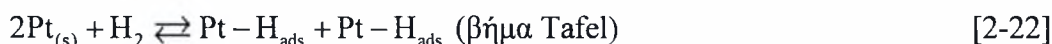
Το τελευταίο, φαίνεται και από το Σχήμα 2-11, όπου ο όγκος και το βάρος συστημάτων αποθήκευσης υδρογόνου συγκρίνεται για το ίδιο ενεργειακό ισοδύναμο με τους όγκους και

τα βάρη διαφόρων καυσίμων, όπως το πετρέλαιο diesel, η βενζίνη, η μεθανόλη και η αιθανόλη [45].

Ανάμεσα στις τρεις διαφορετικές εναλλακτικές αποθήκευσης του υδρογόνου, α) σε υγρή μορφή, β) σε αέρια και γ) σε μέταλλα με τη μορφή υδριδίων (hydrides), η αποθήκευση σε υγρή μορφή ίσως να αποτελεί τη μόνη αποδοτική μέθοδο αποθήκευσης υδρογόνου με σχετικά υψηλή ενεργειακή πυκνότητα. Παρόλα αυτά, η υγροποίηση καταναλώνει περίπου το 30% της ενέργειας του υδρογόνου [46] και η αποθήκευση του υγρού υδρογόνου προκαλεί μεγάλες απώλειες (boil-off losses).

2.6.5.5 Μηχανισμός της αντίδρασης

Η καταλυτική οξείδωση του υδρογόνου που συμβαίνει στον καταλύτη Pt σε κυψελίδα καυσίμου έχει μελετηθεί. Ένας από τους κοινά προτεινόμενος μηχανισμός είναι ο αποκαλούμενος μηχανισμός Tafel–Volmer, που αποτελείται από δύο βήματα: ένα βήμα Tafel, στο οποίο πραγματοποιείται, ο διαχωρισμός του υδρογόνου με χημειορόφηση και ένα βήμα Volmer, όπου το αποδεδεσμευμένο άτομο του υδρογόνου πάνω στον καταλύτη παρέχει ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο με ηλεκτροχημική αντίδραση ως εξής:

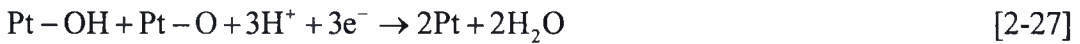


όπου το $\text{Pt}_{(s)}$ είναι η ελεύθερη περιοχή της επιφάνειας του Pt και $\text{Pt} - \text{H}_{\text{ads}}$ είναι ένα προσροφημένο άτομο υδρογόνου H στην ενεργή περιοχή (ενεργό κέντρο) του Pt. Η υπέρταση για την αντίδραση οξείδωσης του υδρογόνου (HOR) είναι σχετικά χαμηλή στις περισσότερες πρακτικές πυκνότητες ρεύματος. Παρόλα αυτά, για αναμορφωμένους υδρογονάνθρακες (reformed hydrocarbons), η τροφοδοσία της ανόδου δεν πρέπει να περιέχει περισσότερο από 100 ppm CO. Ακόμη και αυτή η μικρή ποσότητα CO, προσροφάται ισχυρά στην καταλυτική επιφάνεια του Pt καταλαμβάνοντας το μεγαλύτερο μέρος των ενεργών περιοχών (sites). Για την περίπτωση αναμορφωμένου αερίου που περιέχει CO, τα κράματα του Pt, συνήθως τα Pt-Ru είναι τα πιο αποδοτικά για την αντίδραση οξείδωσης του υδρογόνου στην άνοδο.

Θεωρώντας ότι ο ηλεκτρο-καταλύτης στην κάθοδο είναι ο λευκόχρυσος (Pt), ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής διεργασίας περιγράφεται ως εξής: τα μόρια του οξυγόνου, αρχικά, έρχονται σε επαφή με τον καταλύτη και προσροφώνται στην επιφάνειά του, σχηματίζοντας ασθενείς δεσμούς, σύμφωνα με την αντίδραση :



Στη συνέχεια, η αναγωγή του οξυγόνου, στην κάθοδο περιλαμβάνει τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Οι παραπάνω αντιδράσεις αποτελούν ένα πιθανό μηχανισμό, κατά τον οποίο σχηματίζεται, τελικά, το νερό που αποτελεί το κύριο προϊόν της διεργασίας.

2.6.6.1 Ηλεκτροχημικά στοιχεία

2.6.6.1.1 Μεμβράνη πρωτονιακής αγωγιμότητας

Η «ηλεκτροχημική καρδιά» ενός DEFC είναι το MEA (Membrane – Electrode - Assembly) το οποίο αποτελείται από τη μεμβράνη η οποία βρίσκεται ανάμεσα από τα ηλεκτρόδια. Η μεμβράνη παίζει το ρόλο του ηλεκτρολύτη και παρέχει πρωτονιακή αγωγιμότητα, παράλληλα όμως λειτουργεί και ως μονωτής (δεν επιτρέπει τη διέλευση ηλεκτρονίων) και επίσης ως φράγμα για τα αντιδρώντα. Συνήθως η πολυμερική μεμβράνη είναι το Nafion, η ανάλυση του οποίου έγινε παραπάνω. Η πρωτονιακή αγωγιμότητα του μεμβρανών τύπου Nafion, είναι συνάρτηση της περιεκτικότητάς της σε νερό και για το λόγο αυτό πρέπει η μεμβράνη να είναι καλά ενυδατωμένη.

Παρόλα αυτά, είναι ανεπιθύμητη η διαπερατότητα της αιθανόλης (που αποτελεί αντικείμενο της εργασίας) μέσα από τη μεμβράνη, ειδικά η αιθανόλη θα οξειδώνεται στην κάθοδο συνεχώς, φαινόμενο το οποίο επηρεάζει τη συνολική απόδοση της κυψέλης με τρεις τρόπους: α) Η ποσότητα της αιθανόλης που διαπερνά προς την κάθοδο αποτελεί απώλεια του καυσίμου

β) Μειώνεται η τάση λειτουργίας, εξαιτίας της εμφάνισης μικτού δυναμικού στην κάθοδο

γ) περισσότερο οξυγόνο πρέπει να τροφοδοτήσει την κάθοδο, λόγω του επιπρόσθετου οξυγόνου που απαιτείται για την οξείδωση της αιθανόλης που διαπερνά τη μεμβράνη

2.6.6.1.2 Ηλεκτρόδια

Τα ηλεκτρόδια πρέπει να πληρούν δύο κύριες προϋποθέσεις: α) να παρέχουν υψηλή ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια, β) να έχουν τη δυνατότητα υψηλής ροής μάζας των

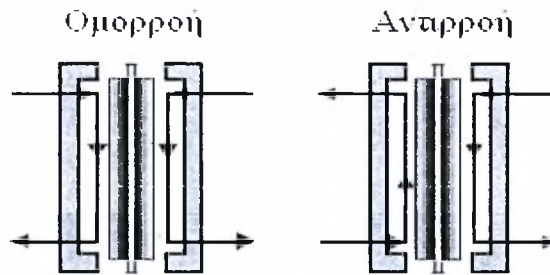
αντιδρώντων στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, ενώ παράλληλα να απομακρύνουν τα προϊόντα της αντίδρασης. Συνήθως, ένα ηλεκτρόδιο όπου πραγματοποιείται διάχυση υγρού/αερίου αποτελείται από διάφορες στρώσεις (layers) με διάφορες λειτουργίες. Ένα *layer* από άνθρακα (porous carbon support (backing)), παίζει το ρόλο της ηλεκτρονιακής σύνδεσης ανάμεσα στο πεδίο ροής και της ηλεκτροχημικά ενεργής περιοχής. Επιπλέον, το backing layer εξυπηρετεί τη διάχυση του αερίου/υγρού, το οποίο μπορεί να περιέχει PTFE. Ένα *layer* από άνθρακα/PTFE εναποτίθεται στο backing layer έτσι ώστε να κλείσει του πόρους του, πριν την εναπόθεση της ηλεκτροχημικά ενεργούς επιφάνειας. Τυπικά, η στρώση αυτή αποτελείται από τη διασπορά πολύτιμων μετάλλων, τα οποία εναποτίθενται στην επιφάνεια του άνθρακα. Ένα διάλυμα PTFE χρησιμοποιείται ως συνδετικό υλικό, καθώς και ως μέσο ενυδάτωσης (wetting agent). Η ενσωμάτωση του Nafion στην ηλεκτροχημικά ενεργή περιοχή είναι σημαντική, καθώς διευρύνει την τριεπιφάνεια (three-phase boundary ή TPB) και έτσι επιτυγχάνεται υψηλότερη απόδοση του καταλύτη (catalyst utilizations).

2.6.6.2 Παράμετροι της απόδοσης ενός DEFC

Οι παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν τη λειτουργία και κατά συνέπεια την απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης συνοψίζονται ως εξής:

- Θερμοκρασίας λειτουργίας T_{Cell} ,
- Συγκέντρωση αιθανόλης c_{MeOH} ,
- οξειδωτικό (αέρας ή οξυγόνο),
- πίεση (p)
- βαθμός ύγρανσης οξειδωτικού (θερμοκρασία σημείου δρόσου, T_{Dew})
- θερμοκρασία εισόδου ανόδου και καθόδου (T_{MeOH} and T_{Ox}), and
- στοιχειομετρία αιθανόλης/αέρα.

Μια επιπρόσθετη παράμετρος που μπορεί να επηρεάσει συγκεκριμένα την απόδοση του DEPEFCs είναι η γεωμετρία της ροής. Χαρακτηριστικά αναφέρονται δύο περιπτώσεις, όπως ομοροής (co-flow) και αντιροής (counter-flow), όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-12. Σε αντίθεση με την ομοροή, η αντιροή μπορεί να αποτελέσει σε πιο ομοιογενή κατανομή ρεύματος στην ενεργή επιφάνεια σε χαμηλό στοιχειομετρικό λόγο αέρα [47]. Στην είσοδο του οξειδωτικού στην κάθοδο, η συγκέντρωση της αιθανόλης και κατά συνέπεια η διαπερατότητα της αιθανόλης θα είναι η ελάχιστη δυνατή και έτσι θα καταναλώνεται λιγότερο οξειδωτικό.



Σχήμα 2-12 Περιπτώσεις ομορροής και αντιρροής [47].

Για το λόγο αυτό η κατανομή του οξυγόνου και έτσι η κατανομή του ρεύματος στην ενεργή επιφάνεια είναι πιο ομοιογενής στην περίπτωση της αντιρροής (σε χαμηλό στοιχειομετρικό λόγο).

2.6.7 Καύσιμα κυψελίδων καυσίμου

2.6.7.1 Υδρογόνο

Το υδρογόνο αποτελεί το πιο ελκυστικό καύσιμο για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου εμφανίζοντας εξαιρετική ηλεκτροχημική δραστηριότητα, παρέχοντας υψηλά επίπεδα πυκνότητας ισχύος σε ένα σύστημα που τροφοδοτείται με υδρογόνο/αέρα και έχοντας μηδενικούς ρύπους, αφού το προϊόν σχηματισμού του με το οξυγόνο είναι το νερό. Το υδρογόνο (H_2) υπάρχει άφθονο στη φύση, παρόλο που συνήθως δεν βρίσκεται ελεύθερο αλλά με τη μορφή ενώσεων (π.χ H_2O , CH_4). Σήμερα, περίπου το 95% του υδρογόνου παρασκευάζεται με τη διεργασία αναμόρφωσης με υδρατμό (steam reforming) του φυσικού αερίου. Η ηλεκτρόλυση του νερού οδηγεί στη διάσπασή του στα στοιχεία του σύμφωνα με την αντίδραση:



Η οικονομία του υδρογόνου «hydrogen economy» είναι ένα ενεργειακό σύστημα βασισμένο στην αποθήκευση, διανομή και χρήση του υδρογόνου. Παρόλα αυτά, η δυσκολία αποθήκευσης και μεταφοράς του υδρογόνου, η διαπυδνιτικότητα που εμφανίζει μέσα από τα περισσότερα υλικά, καθώς και η υψηλή επικινδυνότητά του (εύφλεκτο) είναι ορισμένοι λόγοι που αποτελούν κίνητρο για στροφή και σε άλλες μορφές καυσίμων.

2.6.7.2 Μεθανόλη

Η καθαρή μεθανόλη, CH_3OH , είναι ένα άχρωμο υγρό με σημείο ζέσης στους $65.2^\circ C$ (πίεση 1atm) και πυκνότητα 0.7914 g/cm^3 (στους $20^\circ C$). Αναφέρεται κοινώς ως ξυλόπνευμα, επειδή παρασκευαζόταν αρχικά από την πυρόλυση του ξύλου. Πρόσφατα, η μεθανόλη παρασκευάζεται από τη σύνθεση κατάλληλου μίγματος μονοξειδίου του άνθρακα και

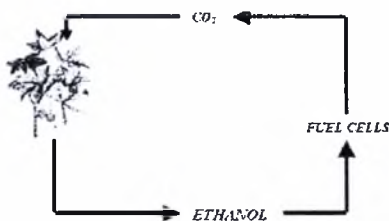
υδρογόνου παρουσία καταλύτη σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία, σύμφωνα με την αντίδραση [48]:



Παρόλο που το μίγμα μονοξειδίου του άνθρακα με υδρογόνο μπορεί να παρασκευαστεί από πολλές πηγές, προτιμάται η αντίδραση 2-28. Εξαιτίας της εξάρτησης της μεθανόλης από το φυσικό αέριο, η μεθανόλη παρουσιάζει πολλά από τα μειονεκτήματα του φυσικού αερίου που προαναφέρθηκαν. Είναι δηλαδή πιο ακριβή για κάθε μονάδα ενέργειας και συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθανόλης είναι η ευκολία αποθήκευσης και μεταφοράς της, εάν και προσβάλλει (χημικά) πολλά υλικά όπως μέταλλα και κράματα. Επίσης, η μεθανόλη παρουσιάζει προβλήματα ασφάλειας εξαιτίας της υψηλής της τοξικότητας και ακόμη επειδή τα μίγματα μεθανόλης-αέρα είναι εκρηκτικά σε ορισμένα θερμοκρασιακά εύρη. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι καταλύτες για την αναμόρφωση της μεθανόλης με υδρατμό βασίζονται στο χαλκό, αφού έχει βρεθεί ότι ο χαλκός είναι αρκετά δραστικός και εκλεκτικός στο υδρογόνο [49-53]. Πρόσφατα, έχει προταθεί η αναμόρφωση της μεθανόλης με τη χρήση χαλκού σε αλούμινα ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ή $\text{Cu-Cs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ όπου στους 300°C η μετατροπή της μεθανόλης ήταν 94 mol% και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε υδρογόνο ήταν 97 mol%, χωρίς το σχηματισμό μονοξειδίου του άνθρακα [54]. Η χρήση της μεθανόλης σε κυψελίδες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας έχει προταθεί από τους Tsiakaras *et al.* [55-57].

2.6.7.3 Αιθανόλη

Η καθαρή αιθανόλη, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, είναι ένα άχρωμο υγρό με σημείο ζέσης στους 78°C (πίεση 1 atm) και πυκνότητα 0.789 g/cm^3 (στους 20°C) [58]. Παρασκευάζεται χημικά από το αιθυλένιο ή βιοχημικά από τη βιομάζα [59]. Εξαιτίας τη φυσικής διαθεσιμότητάς της, η αιθανόλη θεωρείται ως εναλλακτικό καύσιμο και επιπλέον σε αντίθεση με άλλα καύσιμα πλεονεκτεί, καθώς είναι ανανεώσιμη.



Σχήμα 2-13 «Κύκλος του άνθρακα». Το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται καταναλώνεται από τα φυτά προς ανάπτυξη της βιομάζας.

Η δυνατότητα παραγωγής αιθανόλης μέσω της διεργασίας της υδρόλυσης και/ή της ζύμωσης της βιομάζας είναι γνωστή από πολύ παλιά. Από την άλλη πλευρά, όταν η αιθανόλη παράγεται από γεωργικά προϊόντα, μπορεί να υποβληθεί σε έναν κλειστό κύκλο, αυτού του άνθρακα, όπως μπορεί να φανεί από το Σχήμα 2-13. Ο παραπάνω κύκλος ζωής της αιθανόλης διασφαλίζει αμελητέο περιβαλλοντικό αντίκτυπο, πράγμα το οποίο είναι αδύνατο με τα ορυκτά καύσιμα. Σύμφωνα με αυτό, η λογική χρήση της αιθανόλης σε SOFCs μπορεί να θεωρηθεί ως ένα σενάριο υψηλής οικολογικής σημασίας [60]. Επιπλέον, η αιθανόλη χαρακτηρίζεται από ευκολία μεταφοράς της και είναι λιγότερο τοξική από την μεθανόλη και τη βενζίνη.

Η χρήση της βιο-αιθανόλης έχει προταθεί από τους Tsiakaras *et al.* [61-69] ως ένα κατεξοχήν φιλικό προς το περιβάλλον καύσιμο και ικανό να τροφοδοτήσει απευθείας κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), επιτρέποντας εσωτερική αναμόρφωση.

2.7 Θερμοδυναμική κυψελίδων καυσίμου

Για λόγους μηχανικής, οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί είναι χρήσιμοι. Πρώτα από όλα, ο θερμοδυναμικός υπολογισμός πληροφορεί εάν ένα σύστημα μπορεί να κινηθεί αυθόρμητα προς μια δεδομένη κατεύθυνση. Δεύτερον, πληροφορεί για το μέγιστο έργο το οποίο μπορεί να παραχθεί από ένα δεδομένο κελί καυσίμου ή αντίστροφα το ελάχιστο έργο που μπορεί να δαπανηθεί προς την παραγωγή των επιθυμητών προϊόντων. Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί παρέχουν πληροφορίες όσον αφορά καταστάσεις ισορροπίας, αλλά αδυνατούν να πληροφορήσουν σχετικά με το ρυθμό με τον οποίο επιτυγχάνεται η ισορροπία.

2.7.1 Χημικές αντιδράσεις

Η θερμότητα της αντίδρασης ορίζεται ως η ενέργεια που απορροφάται από το σύστημα της αντίδρασης, όταν τα προϊόντα διατηρούνται στη θερμοκρασία των αντιδρώντων. Ένας αυστηρότερος ορισμός των θερμοδυναμικών καταστάσεων των αντιδρώντων και προϊόντων, δηλώνει και την πίεση. Στην περίπτωση που τα αντιδρώντα και τα προϊόντα βρίσκονται στην ίδια πίεση, η θερμότητα της αντίδρασης είναι ίση με τη μεταβολή της ενθαλπίας:

$$\Delta H = H_R - H_P \quad [2-31]$$

όπου H_R και H_P , η ενθαλπία των αντιδρώντων και προϊόντων, αντίστοιχα. Έτσι, λοιπόν, η θερμότητα κάθε αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί από τις θερμότητες σχηματισμού ή τις θερμότητες καύσης των αντιδρώντων. Η μεταβολή της θερμότητας της αντίδρασης σε

σχέση με τη θερμοκρασία εξαρτάται από τις διαφορές των θερμοχωρητικοτήτων των αντιδρώντων και προϊόντων. Έτσι,

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_P dT \quad [2-32]$$

όπου,

$$\Delta C_P = \sum (N_i C_{P_i})_P - \sum (N_i C_{P_i})_R, \quad [2-33]$$

με τους δείκτες P και R να αναφέρονται στα προϊόντα και αντιδρώντα, αντίστοιχα και N_i, C_{P_i} είναι οι αριθμοί των moles και η θερμοχωρητικότητα των ειδών i υπό σταθερή πίεση, αντίστοιχα. Για γνωστές μέσες θερμοχωρητικότητες, \bar{C}_P των ειδών στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ T_0 και T, η Εξίσωση 2-32 μπορεί να απλοποιηθεί ως εξής:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + (T - T_0) \left(\sum (N_i \bar{C}_{P_i})_P - \sum (N_i \bar{C}_{P_i})_R \right) \quad [2-34]$$

Όταν η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην ισορροπία, η θερμοκρασία και η πίεση είναι σταθερές και η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας είναι μηδέν ($\Delta G=0$). Οι περιορισμοί αυτοί μπορούν να οδηγήσουν στην ακόλουθη έκφραση για τη μεταβολή της προτύπης ελεύθερης ενέργειας ΔG° :

$$\Delta G^\circ = -R_g T \ln K \quad [2-35]$$

όπου K η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης και R_g η σταθερά των αερίων. Το ΔG° εκφράζει τη διαφορά ανάμεσα στην ελεύθερη ενέργεια των αντιδρώντων και των προϊόντων, όταν αυτά βρίσκονται στις πρότυπες συνθήκες (standard conditions) που για τα ιδανικά αέρια αντιστοιχούν σε θερμοκρασία 298K και πίεση 1 atm. Από την άλλη πλευρά, για μια απλή αντίδραση ιδανικών αερίων όπως:



η σταθερά ισορροπίας K εκφράζεται ως:

$$K = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad [2-37]$$

όπου, για παράδειγμα η μερική πίεση P_A του συστατικού A σχετίζεται με την ολική πίεση P_i μέσω του γραμμομοριακού κλάσματος y_A του αερίου στο μίγμα, ως εξής:

$$P_A = P_i y_A \quad [2-38]$$

Γνωρίζοντας, λοιπόν, το K επιτρέπεται ο υπολογισμός της σύστασης ισορροπίας. Στην περίπτωση όπου δύο ή περισσότερες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, η μέθοδος των πολλαπλασιαστών Langrange [70] μπορεί να θεωρηθεί ως η πιο κατάλληλη για την επίλυση τέτοιων θερμοδυναμικών προβλημάτων.

2.7.2 Απόδοση 1^{ου} θερμοδυναμικού νόμου

Το μέγιστο έργο που παράγεται από ένα κλειστό σύστημα υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση δίνεται από τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, ΔG , του συστήματος,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [2-39]$$

Είναι γνωστό ότι η θερμική απόδοση, η_{th} , μίας θερμικής μηχανής είναι ίση με:

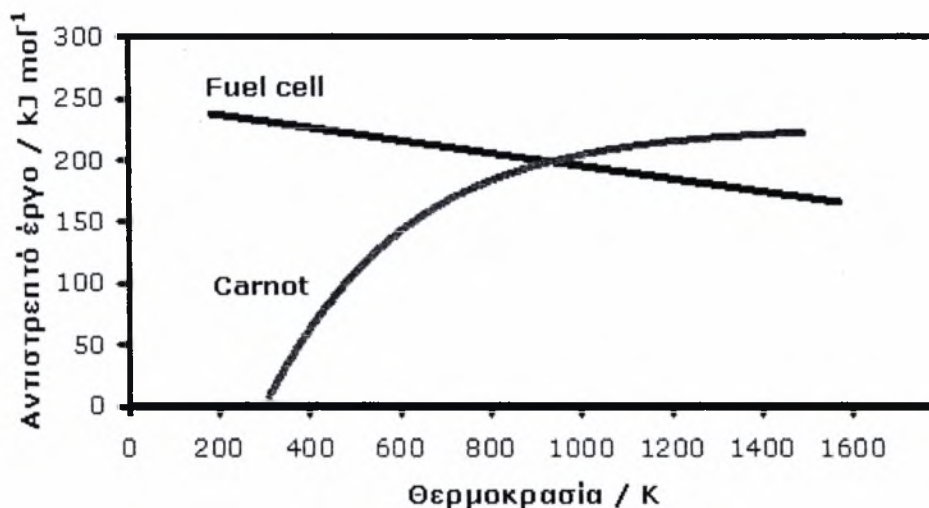
$$\eta_{th} = \frac{W_{net}}{Q_{in}} \quad [2-40]$$

όπου W_{net} το καθαρό έργο που παράγεται και Q_{in} η συνολική ενέργεια που παρέχεται στη μηχανή από το καύσιμο. Η μέγιστη θερμική απόδοση που μπορεί να επιτύχει μία θερμική μηχανή, καθορίζεται από τον θεωρητικό αντιστρεπτό κύκλο του Carnot. Σύμφωνα με αυτόν, μία θερμική μηχανή που λειτουργεί μεταξύ δύο διαφορετικών πηγών θερμότητας με θερμοκρασίες T_L και T_H , όπου T_L η χαμηλότερη θερμοκρασία και T_H η υψηλότερη, μπορεί να έχει μέγιστη θερμική απόδοση:

$$\eta_{th,Carnot} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad [2-41]$$

Όλες οι θερμικές μηχανές που λειτουργούν μεταξύ δύο θερμοκρασιών, έχουν χαμηλότερες αποδόσεις από αυτή του αντιστρεπτού κύκλου του Carnot. Αυτό συμβαίνει γιατί στις πραγματικές θερμικές μηχανές υπάρχουν αναντιστρεπτότητες, οι οποίες εντοπίζονται κυρίως στη διαδικασία της καύσης, όπου υπάρχουν πολλές απώλειες κατά τη μετατροπή της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε θερμότητα, καθώς και στην τριβή που αναπτύσσεται στα κινητά τους μέρη. Αντίθετα με τις θερμικές μηχανές οι κυψελίδες καυσίμου λειτουργούν, σχεδόν, ισοθερμοκρασιακά δηλαδή τα προϊόντα εξέρχονται από τη συσκευή στην ίδια θερμοκρασία που εισέρχονται σε αυτή. Αποτέλεσμα αυτού του γεγονότος, αλλά και του ότι οι κυψελίδες καυσίμου παρουσιάζουν κινητά μέρη, είναι η αυξημένη απόδοσή τους, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2-14, σε σχέση με τις θερμικές μηχανές αφού σχεδόν όλη η ενέργεια του καυσίμου μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια. Στις κυψελίδες καυσίμου δεν ισχύουν οι περιορισμοί του κύκλου Carnot σχετικά

με τη μέγιστη θερμοκρασία. Το μέγιστο έργο, $W_{\max, \text{cell}}$ είναι ίσο με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, ΔG , μεταξύ των προϊόντων και των αντιδρώντων συστατικών της αντίδρασης.



Σχήμα 2-14 Σύγκριση αντιστρεπτού έργου κύκλου Carnot και κυψέλης καυσίμου.

2.8 Χημική κινητική

Η χημική κινητική εξετάζει το ρυθμό και το μηχανισμό με τον οποίο πραγματοποιείται μία αντίδραση. Ο ρυθμός είναι η μάζα σε *moles* ενός προϊόντος που παράγεται ή ενός αντιδρώντος που καταναλώνεται στη μονάδα του χρόνου. Ο μηχανισμός είναι η αλληλουχία των χημικών γεγονότων σε ατομική κλίμακα των οποίων αποτέλεσμα είναι η χημική αντίδραση. Είναι σημαντικό να είναι γνωστές οι σχέσεις που συνδέουν τον ρυθμό με τις λειτουργικές παραμέτρους, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι η θερμοκρασία και η σύσταση του αντιδρώντος μίγματος. Ο όρος «ρυθμός της αντίδρασης» υποδηλώνει το ρυθμό παραγωγής ενός προϊόντος ή το ρυθμό κατανάλωσης ενός αντιδρώντος συστατικού. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση ενός αντιδρώντος A, ο ρυθμός της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση,

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}, \quad \text{όπου } dn_A \text{ η μεταβολή των moles} \quad [2-42]$$

ή

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt}, \quad [2-43]$$

όταν ο όγκος είναι σταθερός. Το C_A υποδηλώνει τη συγκέντρωση του A. Η επίδραση της συγκέντρωσης στο ρυθμό της αντίδρασης περιγράφεται από το νόμο δράσεων των μαζών,

$$r_A = kf(C_A, C_B, \dots) \quad [2-44]$$

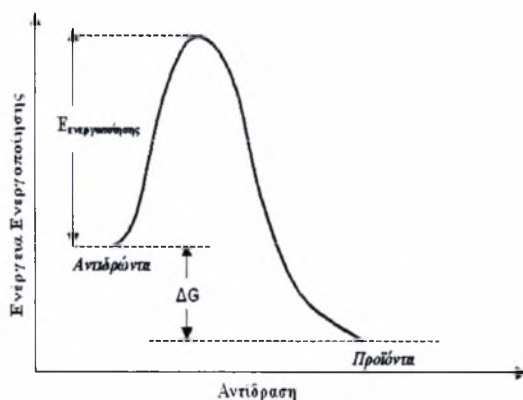
όπου ο ειδικός ρυθμός k είναι ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση, αλλά εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τον καταλύτη, την πίεση και άλλους παράγοντες. Ο νόμος δράσεων των μαζών δηλώνει πως ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανάλογος προς τη συγκέντρωση των αντιδρώντων. Για την αντίδραση,



η εξίσωση του ρυθμού γίνεται:

$$r_A = - \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = k C_A^p C_B^q C_\Gamma^r \dots \quad [2-46]$$

Οι εκθέτες (p, q, r, \dots) είναι εμπειρικοί, αλλά ταυτίζονται με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές ($v_A, v_B, v_\Gamma, \dots$), όταν η στοιχειομετρική εξίσωση αντιπροσωπεύει το μηχανισμό της αντίδρασης.



Σχήμα 2-15 Ενέργεια ενεργοποίησης για εξώθερμη αντίδραση.

Το άθροισμα των εκθετών δίνει την τάξη της αντίδρασης. Μια χημική αντίδραση εξελίσσεται αυθόρμητα όταν $\Delta G < 0$, ενώ όταν $\Delta G > 0$ η αντίδραση είναι αδύνατη ή εξαναγκασμένη. Η αντίδραση έχει την κλασσική μορφή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-15.

Για να πραγματοποιηθεί αντίδραση πρέπει να ξεπεραστεί το «ενεργειακό φράγμα» (energy hill). Εάν η πιθανότητα ενός μορίου που έχει αρκετή ενέργεια για να υπερβεί το ενεργειακό φράγμα είναι μικρή, τότε η αντίδραση θα εξελιχθεί αργά. Οι τρεις κύριοι τρόποι για την επίσπευση των ρυθμών των χημικών αντιδράσεων είναι οι εξής:

- α) η χρήση καταλυτών
- β) η αύξηση της θερμοκρασίας
- γ) η αύξηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων

Οι δύο πρώτοι μπορούν να εφαρμοστούν για κάθε χημική αντίδραση, ενώ ο τρίτος αποτελεί ειδική περίπτωση και είναι πολύ σημαντικός.

2.8.1 Η εξίσωση του Arrhenius

Η σταθερά της ταχύτητας μιας αντίδρασης είναι ανεξάρτητη από τις συγκεντρώσεις των συστατικών εξαρτάται όμως, από τη θερμοκρασία. Η εξάρτηση αυτή δίδεται από τη σχέση του Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad [2-47]$$

όπου E είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης (μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs) και A ο παράγοντας συχνότητας ή αλλιώς προεκθετικός παράγοντας ο οποίος παρέχει τον αριθμό των αποτελεσματικών συγκρούσεων στη μονάδα του χρόνου, των συγκρούσεων δηλαδή ανάμεσα στα μόρια των αντιδρώντων που οδηγούν στο σχηματισμό προϊόντων. Το R_g δηλώνει την παγκόσμια σταθερά των αερίων και το T την απόλυτη θερμοκρασία. Η Εξίσωση 2-47 επιτρέπει τον υπολογισμό του ρυθμού της αντίδρασης από μεγέθη που μπορούν εύκολα να μετρηθούν πειραματικά, όπως είναι η συγκέντρωση και η θερμοκρασία. Η αριθμητική τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης E προκύπτει από τη γραφική παράσταση πειραματικών αποτελεσμάτων των σταθερών ρυθμών που μετρήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες. Η λογαριθμική τιμή της Εξίσωσης 2-47 είναι η εξής:

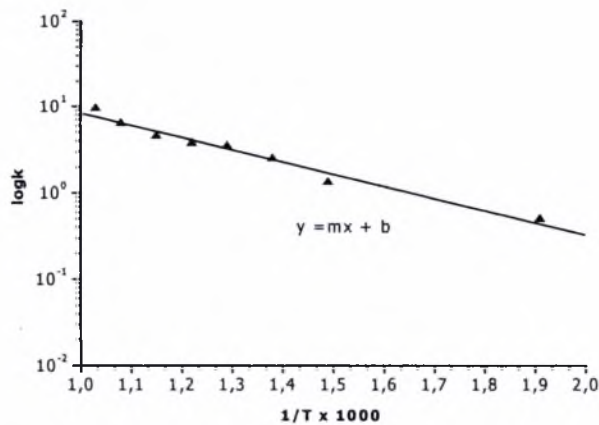
$$\ln k = -\frac{E}{R_g} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad [2-48]$$

ή πιο απλά,

$$\log k = -\frac{E}{2.3RT} + \log A \quad [2-49]$$



Η Εξίσωση 2-49 είναι της μορφής $y=mx+b$. Έτσι, παριστάνοντας γραφικά το $\log k$ ως προς $1/T$, λαμβάνεται μια ευθεία, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-16.



Σχήμα 2-16 Χαρακτηριστική μορφή διαγράμματος Arrhenius.

Από την κλίση της ευθείας m , υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης ως εξής:

$$E = 2.3RT \cdot m$$

[2-50]

Η τεταγμένη επί την αρχή b ισούνται με $\log A$.

2.8.2 Καταλυτικές διεργασίες

Ο καταλύτης αποτελεί μια ουσία, η οποία μεταβάλλει το ρυθμό με τον οποίο μια αντίδραση φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας, ενώ η καταλυτική αντίδραση είναι μια ~~κύκλική~~ διεργασία στην οποία τα ενεργά κέντρα της ουσίας δημιουργούν σύμπλοκα με τα αντιδρώντα και στη συνέχεια σχηματίζουν τα προϊόντα. Τα τελευταία εκροφούνται προς την καταλυτική επιφάνεια, αποκαθιστώντας τα ενεργά κέντρα στην αρχική τους μορφή.

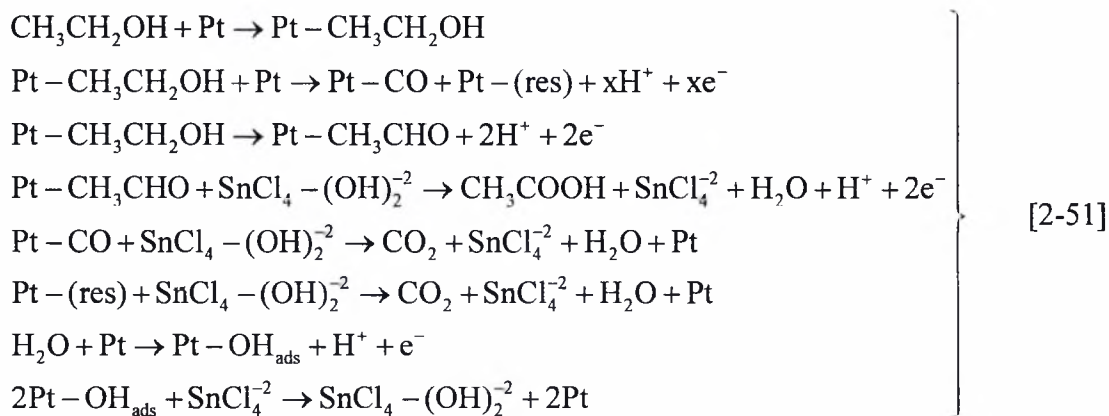
Όπως γίνεται αντιληπτό, ο καταλύτης δε μεταβάλλεται ποιοτικά και ποσοτικά από τη συμμετοχή του στην καταλυτική διαδικασία. Ωστόσο, είναι δυνατόν, σε μερικές περιπτώσεις να υποστεί σημαντικές αλλαγές στη δομή ή στη σύνθεσή του. Γενικά, ένας καταλύτης αποτελείται από α) το φορέα, β) την καταλυτικά ενεργό φάση και γ) τους προωθητές. Ο φορέας παρέχει μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας για διασπορά της καταλυτικής φάσης, η οποία δημιουργεί ενεργά κέντρα για χημειορόφηση και επιφανειακή αντίδραση. Ο φορέας είναι, συνήθως, ένα μέταλλο ή ένας ημιαγωγός. Οι προωθητές χρησιμοποιούνται σε πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ppm), είτε για να βοηθήσουν στη διατήρηση της φυσικής υπόστασης του καταλύτη, είτε για να αυξήσουν το ρυθμό της αντίδρασης. Οι καταλυτικές διεργασίες χωρίζονται σε δυο κύριες κατηγορίες, α) τις ετερογενείς και τις β) ομογενείς. Στις ετερογενείς, ο καταλύτης και τα αντιδρώντα συστατικά βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις. Αντίθετα, στις ομογενείς περιλαμβάνονται οι αντιδράσεις κατά τις οποίες ο καταλύτης και τα αντιδρώντα συστατικά βρίσκονται στην ίδια φάση.

Τα ενδιάμεσα στάδια μιας καταλυτικής διεργασίας είναι τα ακόλουθα [70]:

1. Διάχυση των αντιδρώντων από την αέρια φάση στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη
2. Διάχυση των αντιδρώντων από την εξωτερική επιφάνεια προς το εσωτερικό των πόρων του καταλύτη
3. Χημική προσρόφηση των αντιδρώντων στα ενεργά καταλυτικά κέντρα
4. Χημικές αντιδράσεις μεταξύ προσροφημένων αντιδρώντων
5. Εκρόφηση προσροφημένων προϊόντων
6. Διάχυση των προϊόντων από το εσωτερικό των πόρων προς την εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη
7. Διάχυση των προϊόντων από την επιφάνεια προς την αέρια φάση

2.8.2.1 Μηχανισμός της καταλυτικής οξείδωσης της αιθανόλης

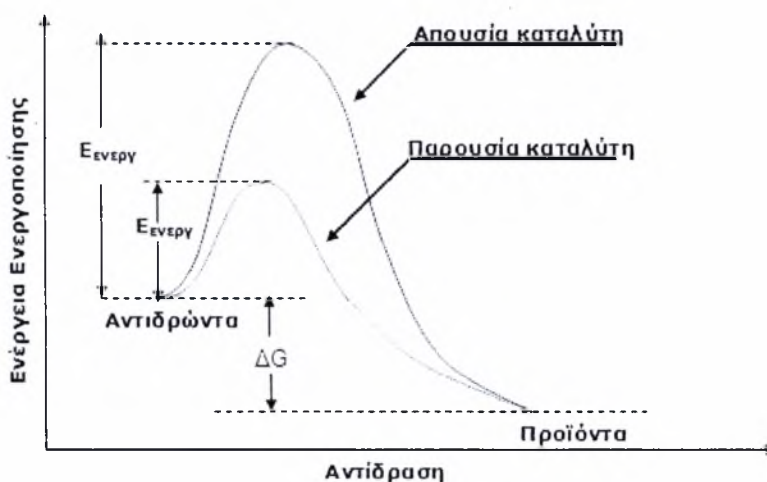
Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η καταλυτική ηλεκτρο-οξείδωση της αιθανόλης σε κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM και χρησιμοποιήθηκε ως καθοδικός ηλεκτρο-καταλύτης ο Pt/C, ενώ το ηλεκτρόδιο της ανόδου αποτέλεσε ο διμεταλλικός καταλύτης με βάση το λευκόχρυσο, PtSn και με φορέα ενεργό άνθρακα, καθώς και ο Pt/C, με σκοπό τη σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Μελετήθηκε ένας πιθανός μηχανισμός που περιγράφει, αναλυτικά, τα στάδια της συνολικής καταλυτικής διεργασίας με ανοδικό ηλεκτρο-καταλύτη PtSn, ο οποίος περιλαμβάνει τις παρακάτω εξισώσεις [71, 72]:



Ο παραπάνω μηχανισμός που περιγράφει την ηλεκτρο-οξείδωση της αιθανόλης παρουσία Sn, αποτελεί μια ομογενή καταλυτική αντίδραση με τη συμμετοχή σύμπλοκων ιόντων Sn^{4+} . Αναλυτικότερα, τα μόρια της αιθανόλης, αρχικά, έρχονται σε επαφή με το λευκόχρυσο και προσροφώνται πάνω στα ενεργά κέντρα της επιφανείας του, δίνοντας Pt-C₂H₅OH. Έπειτα, σχηματίζονται τα ενδιάμεσα, ισχυρά προσροφημένα είδη, CO_{ads} και (res)_{ads}, απελευθερώνοντας, ταυτόχρονα, ιόντα H⁺ και ηλεκτρόνια. Στη συνέχεια περιγράφεται ο σχηματισμός της ακεταλδεύδης κατά την αντίδραση αφυδρογόνωσης του Pt-C₂H₅OH.

Έπειτα, ο κασσίτερος, αφού ενεργοποιήσει τα μόρια του νερού και σχηματίσει τα ενδιάμεσα είδη OH_{ads} , αντιδρά με το προσροφημένο προϊόν της ακεταλδεύδης, $\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{ads}}$, δίνοντας οξικό οξύ, ενώ παράλληλα αντιδρά με τα ενδιάμεσα είδη, CO_{ads} και $(\text{res})_{\text{ads}}$ δίνοντας CO_2 . Τέλος, το νερό, κατά την αντίδραση αφυδρογόνωσης, προσροφάται στα ενεργά κέντρα του λευκόχρυσου, σχηματίζοντας τα ενδιάμεσα είδη OH_{ads} , τα οποία αντιδρούν με το SnCl_4^{-2} και παράγουν $\text{SnCl}_4-(\text{OH})_2^{-2}$.

Διαπιστώθηκε ότι η παρουσία του καταλύτη PtSn ευνοεί τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια της κυψελίδας, καθώς διευκολύνει τα μόρια των αντιδρώντων να κινηθούν προς τις αντίστοιχες κατευθύνσεις και να σχηματίσουν τα τελικά προϊόντα. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι ο καταλύτης παρέχει έναν εναλλακτικό δρόμο σχηματισμού των προϊόντων, στον οποίο κάθε στάδιο παρουσιάζει χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης, $E_{\text{ενεργ}}$, σε σύγκριση με την μη-καταλυτική αντίδραση, όπως φαίνεται και στο παρακάτω Σχήμα 2-17.



Σχήμα 2-17 Σύγκριση των $E_{\text{ενεργ}}$ μιας αντίδρασης παρουσία ή μη καταλύτη.

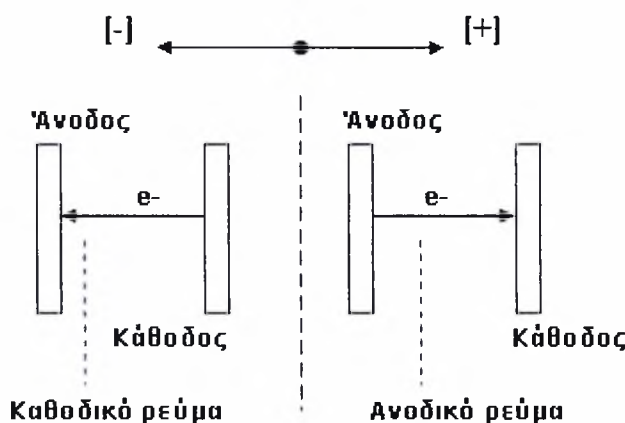
2.9 Ηλεκτροχημική κινητική

Η ηλεκτροχημεία ασχολείται με το δυναμικό των ηλεκτροχημικών κελιών, καθώς και με την ενέργεια των χημικών αντιδράσεων. Η ενέργεια ενός χημικού συστήματος ωθεί τα φορτία να κινηθούν και η ωθούσα δύναμη ανυψώνει το δυναμικό της κυψέλης ενός συστήματος που ονομάζεται γαλβανικό κελί (galvanic cell). Επίσης, η ηλεκτροχημεία εξετάζει σε μία χημική αντίδραση, όχι μόνο τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, αλλά και τη μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου.

2.9.1 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Ο όρος ηλεκτροχημική αντίδραση είναι γενικός και περιλαμβάνει το συνολικό ηλεκτροχημικό φαινόμενο που πραγματοποιείται στη διεφασική περιοχή ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, δηλαδή περιλαμβάνει όλες τις φυσικές και χημικές διεργασίες, όπως είναι η προσρόφηση ουσιών, οι χημικές δράσεις που προηγούνται της ηλεκτροδιακής αντίδρασης και άλλες.

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μπορούν να χωριστούν σε καθοδικές και ανοδικές. Στις καθοδικές αντιδράσεις τα ηλεκτρόνια κινούνται από την κάθοδο προς την άνοδο, προκαλώντας έτσι καθοδικό ρεύμα I_C , ενώ στις ανοδικές αντιδράσεις οι ηλεκτρο-ενεργές ουσίες αποβάλλουν ηλεκτρόνια στην άνοδο, προκαλώντας έτσι ανοδικό ρεύμα I_A που κινείται από την άνοδο στην κάθοδο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-18.



Σχήμα 2-18 Κατεύθυνση ανοδικού και καθοδικού ρεύματος.

Το μέγιστο ηλεκτρικό έργο W_{el} που μπορεί να παραχθεί από μια κυψέλη καυσίμου σε ισόθερμη και ισοβαρή λειτουργία, είναι ίσο με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας εξαιτίας της συνολικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης,

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \quad [2-52]$$

όπου το n υποδηλώνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που εμπλέκονται στη συνολική ηλεκτροχημική αντίδραση, F η σταθερά του Faraday (96484.6 C/mol) και E είναι το θεωρητικό δυναμικό της κυψέλης. Στην περίπτωση όπου τόσο τα αντιδρώντα όσο και τα προϊόντα βρίσκονται στην πρότυπη κατάσταση, είναι

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad [2-53]$$

όπου ο δείκτης “ο” υποδηλώνει τις πρότυπες συνθήκες (298K, 1atm). Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι το μέγιστο διαθέσιμο έργο το οποίο μπορεί να παραχθεί από μια κυψέλη σχετίζεται με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης σε αντίθεση με τις θερμικές μηχανές που το μέγιστο διαθέσιμο έργο σχετίζεται με τη μεταβολή της ενθαλπίας. Το μέγιστο διαθέσιμο ηλεκτρικό έργο είναι ΔG , όπως αναφέρθηκε, και η συνολική διαθέσιμη θερμική ενέργεια είναι ΔH . Το ποσό της θερμότητας που απελευθερώνεται από μια κυψέλη καυσίμου που λειτουργεί αντιστρεπτά είναι $T\Delta S$. Οι αντιδράσεις στις κυψελίδες καυσίμου που έχουν αρνητική μεταβολή της εντροπίας παράγουν θερμότητα, ενώ εκείνες με θετική μεταβολή της εντροπίας απορροφούν θερμότητα από το περιβάλλον, εάν η αντιστρεπτή παραγωγή θερμότητας είναι μικρότερη από την αντιστρεπτή απορρόφηση θερμότητας. Επίσης,

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ + \int_{298K}^T \Delta C_P dT \quad [2-54]$$

και

$$\Delta S_T = \Delta S^\circ + \int_{298K}^T \Delta C_P \left(\frac{1}{T} \right) dT \quad [2-55]$$

Το ιδανικό δυναμικό της κυψελίδας σε δεδομένη θερμοκρασία T μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τα ΔS° και ΔH° της αντίδρασης στη θερμοκρασία των 298K, λαμβάνοντας υπόψη τη μεταβολή του C_P με τη θερμοκρασία. Επομένως, για τη γενική χημική αντίδραση είναι:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R_g T \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad [2-56]$$

Στη συνέχεια αντικαθιστώντας την Εξίσωση 2-53 στη 2-56, είναι:

$$E = E^\circ + \frac{R_g T}{nF} \ln \frac{P_A^a P_B^b}{P_C^c P_D^d} \quad [2-57]$$

ή,

$$E = E^\circ + \frac{R_g T}{nF} \ln \frac{\prod_i a_i}{\prod_j a_j} \quad [2-58]$$

που αποτελεί την γενική έκφραση της *εξίσωσης του Nernst*. Προφανώς, το ηλεκτρικό δυναμικό της κυψέλης αυξάνεται με την ενεργότητα, a_i , των αντιδρώντων και μειώνεται με την ενεργότητα των προϊόντων, a_j . Το δυναμικό εξαρτάται επίσης από τη θερμοκρασία.

Στην περίπτωση ιδανικών αερίων η Εξίσωση 2-58 μπορεί να αντικατασταθεί από την Εξίσωση 2-57, εκφρασμένη με τις μερικές πιέσεις των αερίων της αντίδρασης.

2.9.2 Ιδανική απόδοση κυψελίδας καυσίμου

Το δυναμικό του Nernst, E , δίνει το ιδανικό δυναμικό ανοικτού κυκλώματος. Το δυναμικό αυτό δίνει το ανώτατο όριο ή τη μέγιστη απόδοση (performance) που μπορεί να επιτευχθεί από μια κυψέλη καυσίμου. Οι συνολικές αντιδράσεις για διάφορους τύπους κυψελίδων καυσίμου παρουσιάζονται στον Πίνακα 2-3. Οι αντίστοιχες εξισώσεις του Nernst για τις αντιδράσεις αυτές δίνονται στον Πίνακα 2-4.

Πίνακας 2-3 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κυψελίδων καυσίμου.

Κυψέλη καυσίμου	Ανοδική αντίδραση	Καθοδική αντίδραση
PEMFC, PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
AFC	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
MCFC	$H_2 + CO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^-$
	$CO + CO_3^- \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
	$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$	
	$CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	

Η Εξίσωση του Nernst παρέχει μια σχέση ανάμεσα στο πρότυπο ιδανικό δυναμικό (E°) και το ιδανικό δυναμικό ισορροπίας (E) σε άλλες μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και προϊόντων. Για τη συνολική αντίδραση της κυψέλης, το δυναμικό αυξάνεται με την αύξηση της μερικής πίεσης (συγκέντρωσης) των αντιδρώντων και μείωση της μερικής πίεσης των προϊόντων. Για παράδειγμα, για την αντίδραση του υδρογόνου, το ιδανικό δυναμικό της κυψέλης σε δεδομένη θερμοκρασία μπορεί να αυξηθεί, λειτουργώντας σε υψηλότερες πιέσεις αντιδρώντων.

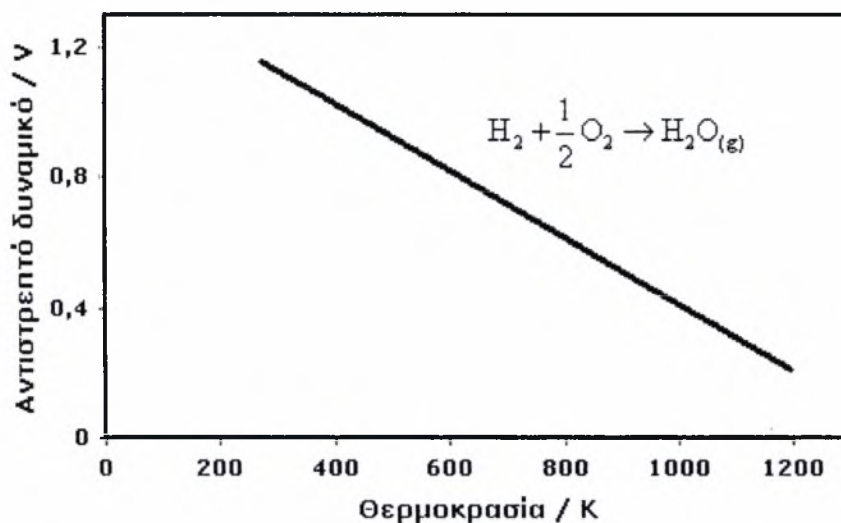
Η αντίδραση του H_2 με το O_2 παράγει H_2O . Όταν το καύσιμο περιέχει άνθρακα, τότε στην ανοδική αντίδραση παράγεται παράλληλα με νερό και CO_2 . Για τα MCFCs, το CO_2 απαιτείται στην καθοδική αντίδραση για τη διατήρηση σταθερής συγκέντρωσης ανθρακικών ιόντων στον ηλεκτρολύτη.

Πίνακας 2-4 Αντιδράσεις κυψελίδων καυσίμου και οι αντίστοιχες εξισώσεις Nernst.

Αντιδράσεις	Εξίσωση του Nernst
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(P_{O_2}^{1/2} \right)$
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 + CO_{2(a)} \rightarrow H_2O + CO_{2(a)}$	$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} P_{CO_{2(a)}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(P_{O_2}^{1/2} P_{CO_{2(a)}} \right)$
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(P_{O_2}^{1/2} \right)$
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$	$E = E^\circ + \frac{RT}{8F} \ln \left(\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2O}^2 P_{CO_2}} \right) + \frac{RT}{8F} \ln \left(P_{O_2}^2 \right)$

Επειδή το CO₂ παράγεται στην άνοδο και καταναλώνεται στην κάθοδο ενός MCFC, και επειδή οι συγκεντρώσεις των ρευμάτων τροφοδοσίας ανόδου και καθόδου δεν είναι κατά ανάγκη ίσες, οι μερικές πιέσεις του διοξειδίου του άνθρακα τόσο για το ηλεκτρόδιο της ανόδου όσο και της καθόδου, εμφανίζονται στη δεύτερη εξίσωση του Nernst equation του Πίνακα 2-6.

Το πρότυπο ιδανικό δυναμικό (E°) στα 298K για κυψέλη καυσίμου στην οποία το H₂ και O₂ αντιδρούν είναι 1.229 V με το παραγόμενο νερό ως υγρό ή 1.18 V εάν το νερό είναι αέριο. Το δυναμικό αυτό αποτελεί το δυναμικό οξείδωσης του H₂ και είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs που απορρέει από την αντίδραση του υδρογόνου με το οξυγόνο. Η διαφορά μεταξύ 1.229 V και 1.18 V αντιπροσωπεύει τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά την εξαέρωση του νερού στις πρότυπες συνθήκες. Ανάλογα με την κατάσταση που βρίσκεται το νερό στα προϊόντα, εξαρτάται και η θερμοαντική αξία του καυσίμου που τροφοδοτεί την κυψελίδα. Έτσι, όταν το νερό των προϊόντων βρίσκεται στην υγρή φάση τότε η τιμή της θερμοαντικής αξίας ονομάζεται ανώτερη θερμογόνος δύναμη (HHV), αντίθετα όταν το νερό είναι αέριο, κατώτερη θερμογόνος δύναμη (LHV) [73]. Το Σχήμα 2-19 παρουσιάζει τη σχέση του E με τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας. Επειδή το σχήμα αναφέρεται στο δυναμικό κυψελίδας καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας, το ιδανικό δυναμικό αντιστοιχεί στην αντίδραση όπου το νερό βρίσκεται στην αέρια φάση.



Σχήμα 2-19 Ιδανικό δυναμικό κυψελίδας καυσίμου H_2-O_2 σε σχέση με τη θερμοκρασία.

2.9.3.1 Εξίσωση Butler – Volmer

Η πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει την κυψέλη μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της υπέρτασης, μέσω της εξίσωσης Butler-Volmer, που αποτελεί τη θεμελιώδη σχέση της ηλεκτροχημικής κινητικής, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{a_A F}{RT} \eta_s\right) - \exp\left(-\frac{a_C F}{RT} \eta_s\right) \right] \quad [2-59]$$

όπου με I_0 παριστάνεται η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής, a_A ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου, a_C ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου και με η_s η υπέρταση ενεργοποίησης. Οι όροι ανοδικός και καθοδικός, για τους συντελεστές μεταφοράς φορτίου, αναφέρονται στην αντίδραση ηλεκτρονίωσης και αποηλεκτρονίωσης, αντίστοιχα, για το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο. Η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής I_0 και οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου καθορίζονται από πειραματικά δεδομένα, όπως φαίνεται από το Σχήμα 2-20. Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου α , ενώ το σημείο τομής της εφαπτομένης με τον λογαριθμικό άξονα του ρεύματος ισούται με το ρεύμα ανταλλαγής I_0 . Οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου έχουν τιμές που τυπικά κυμαίνονται από 0.2 έως 2, ενώ η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής ποικίλει ανάμεσα σε 10^{-14} και 10^{-1} . Προσεγγιστικές τιμές του I_0 παρατίθενται στον Πίνακα 2-5. Η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής της ισορροπίας, I_0 , εξαρτάται ισχυρά από τα υλικά της κυψελίδας, την κατασκευή και τη θερμοκρασία και δίνεται τυπικά από μια σχέση τύπου Arrhenius της μορφής [74]:

$$I_o = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{R_g T}\right) \quad [2-60]$$

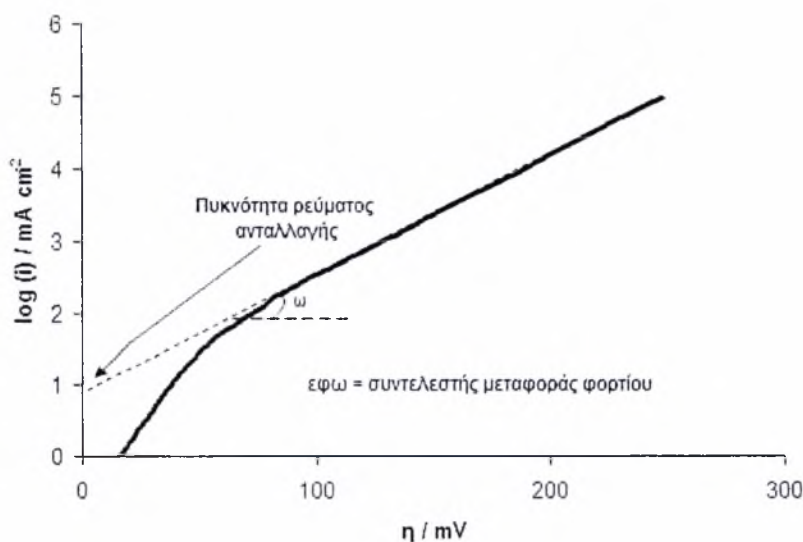
Πίνακας 2-5 Προσεγγιστικές τιμές του I_o για διάφορες αντιδράσεις.

Αντίδραση	Ηλεκτρόδιο	Θερμοκρασία (°C)	I_o (A/cm ²)
Οξειδωση H ₂	Pt	25	10 ⁻³
Οξειδωση H ₂	Hg	25	10 ⁻¹³
Αναγωγή O ₂	Pt	25	10 ⁻¹⁰
Αναγωγή O ₂	Au	25	10 ⁻¹²
Οξειδωση C ₂ H ₂	Pt	80	10 ⁻¹⁰
Εναπόθεση Cu	Cu	25	10 ⁻³

Για παράδειγμα, για την εναπόθεση χαλκού σε υδατικό ηλεκτρολύτη κοντά στη θερμοκρασία δωματίου, είναι $I_o = 0.001 \text{ A/cm}^2$, $a_A = 1.5$ και $a_C = 0.5$, η εξίσωση Butler – Volmer γίνεται:

$$I = 10^{-3} [\exp(58.06\eta_s) - \exp(-19.35\eta_s)] \quad [2-61]$$

Η εξίσωση Butler-Volmer αποτελεί τη θεμελιώδη σχέση ανάμεσα στο ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει το ηλεκτροχημικό κελί και την εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού.



Σχήμα 2-20 Διάγραμμα ρεύματος-υπέρτασης.

Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί ένα συνδυασμό όσον αφορά στο αναγωγικό (δεξιός όρος της παρένθεσης) και στο οξειδωτικό μέρος της διεργασίας (αριστερός όρος). Στην περίπτωση πολύ μεγάλων ή πολύ μικρών (σε απόλυτη τιμή) υπερτάσεων η εξίσωση Butler-Volmer μετασχηματίζεται σε οριακές μορφές, μέσω των οποίων καθίσταται εφικτός ο προσδιορισμός των a_a , a_c και I_o . Όταν η τιμή της υπέρτασης ενεργοποίησης είναι πολύ

μεγάλη ($\eta_{\text{act}} > 120\text{mV}$) και ισχύει ότι $\eta_{\text{act}} \gg RT$, το ρεύμα αποηλεκτρονίωσης είναι μεγαλύτερο από το ρεύμα ηλεκτρονίωσης. Η πυκνότητα ρεύματος τότε είναι εκθετική συνάρτηση της υπέρτασης και η εξίσωση Butler-Volmer μετασχηματίζεται στην εξίσωση Tafel:

$$\eta = a + b \log I \quad [2-62]$$

όπου για καθοδικές υπερτάσεις ισχύει:

$$a = \frac{2.3RT \log I_0}{\alpha nF} \text{ και } b = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad [2-63]$$

ενώ για ανοδικές υπερτάσεις ισχύει:

$$a = -\frac{2.3RT \log I_0}{(1-\alpha)nF} \text{ και } b = \frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} \quad [2-64]$$

Αντιθέτως, όταν η τιμή της υπέρτασης είναι πολύ μικρή ($\eta < 10\text{mV}$), έτσι ώστε $\eta_{\text{act}} \ll \frac{RT}{F}$,

τότε μετά από ανάπτυξη κατά Taylor των εκθετικών όρων της εξίσωσης Butler-Volmer, και παράλειψη (ως αμελητέων) των όρων δεύτερης τάξης και πάνω, προκύπτει η εξής:

$$I = \frac{I_0(\alpha_a + \alpha_c)F\eta_s}{RT} \quad [2-65]$$

όπου η πυκνότητα ρεύματος είναι γραμμική συνάρτηση της υπέρτασης. Η περιοχή στην οποία ισχύει η εξίσωση αυτή ονομάζεται ωμική περιοχή της εξίσωσης Butler-Volmer, καθώς μεταξύ των I και η υπάρχει αναλογία αντίστοιχη προς το νόμο του Ohm. Αν το άθροισμα συντελεστών μεταφοράς ($\alpha_a + \alpha_c$) είναι γνωστό, τότε μπορεί να βρεθεί η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής από την κλίση των διαγραμμάτων $\log i$ vs η . Στις κυψελίδες καυσίμου, λόγω του ότι η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου απαιτεί υψηλότερη υπέρταση από την ανοδική αντίδραση, η συνολική διεργασία δύναται να περιγραφεί από τον αναγωγικό όρο της εξίσωσης Butler-Volmer, επιλύοντας ως προς την υπέρταση για δεδομένη πυκνότητα ρεύματος.

Η παράμετρος I_0 είναι μια από τις σημαντικότερες της ηλεκτροχημείας στερεάς κατάστασης, καθώς αποτελεί μέτρο της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας της τριεπιφάνειας καταλύτη-στερεού ηλεκτρολύτη-αέριας φάσης για μια ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση, όπως:

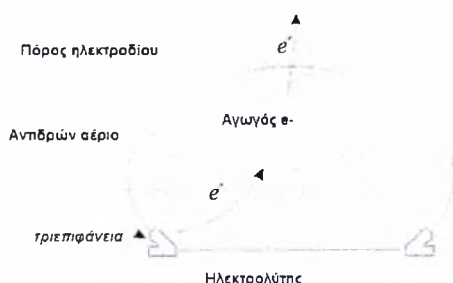


όταν πρόκειται για στερεό ηλεκτρολύτη αγωγό ιόντων οξυγόνου. Έχει βρεθεί ότι η ποσότητα I_0 είναι ανάλογη του μήκους της τριεπιφάνειας [9] και εξαρτάται από:

- α) τη φύση του ηλεκτροδίου (μέγεθος κόκκων, πορώδες, κλπ),
- β) την κάλυψη του ηλεκτροδίου από τα ροφημένα είδη,
- γ) τη θερμοκρασία λειτουργίας και την αέρια σύσταση που περιβάλλει το ηλεκτρόδιο,
- δ) την αντίδραση που λαμβάνει χώρα.

Έτσι, μεγάλη τιμή του I_0 σημαίνει πολύ μικρή αντίσταση στη μεταφορά του φορτίου και επομένως μικρή πολωσιμότητα του ηλεκτροδίου. Όσον αφορά στους συντελεστές μεταφοράς φορτίου α_a και α_c , αυτοί είναι ανεξάρτητοι της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και της θερμοκρασίας, ενώ οι τιμές τους καθορίζουν τον συνολικό μηχανισμό μεταφοράς φορτίου στο ηλεκτρόδιο.

Για την πραγματοποίηση μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης χρειάζονται το αέριο καύσιμο υδρογόνο, τα ιόντα οξυγόνου του ηλεκτρολύτη, καθώς και η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης. Επιπλέον, η «σύζευξη» του καύσιμου H_2 και των ιόντων O^{2-} πρέπει να λάβει χώρα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, καθώς τα ηλεκτρόνια που παράγονται πρέπει να απομακρυνθούν μέσω εξωτερικού κυκλώματος. Η αντίδραση αυτή που περιλαμβάνει καύσιμο ή οξειδωτικό (οξυγόνο), με τον ηλεκτρολύτη (στερεό ή υγρό) και το ηλεκτρόδιο, αποκαλείται **τριεπιφάνεια** (three phase contact), όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 2-21. Η τριεπιφάνεια καθιερώνεται μεταξύ των αντιδρώντων, του ηλεκτρολύτη και του καταλύτη στην περιοχή του πορώδους ηλεκτροδίου.



Σχήμα 2-21 Χαρακτηριστική απεικόνιση τριεπιφάνειας.

Η φύση της τριεπιφάνειας παίζει «κρίσιμο» ρόλο στην ηλεκτροχημική απόδοση της κυψέλης καυσίμου.

2.9.4 Το φαινόμενο της υπέρτασης

Το δυναμικό που παράγεται από μια κυψελίδα καυσίμου κατά την πραγματοποίηση μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, περιγράφεται από την εξίσωση του Nernst (Εξίσωση 2-51). Μια κυψελίδα παράγει το μέγιστο δυναμικό σε κατάσταση ισορροπίας και αυτό είναι το E° . Σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση το δυναμικό που παράγεται είναι E , που είναι μικρότερο από το E° . Η διαφορά δυναμικού $E - E^\circ$ ονομάζεται υπέρταση και γενικά στη βιβλιογραφία συμβολίζεται με « η ». Έτσι ισχύει:

$$\eta = E - E^\circ \quad [2-67]$$

Η υπέρταση ανάλογα με το ηλεκτρόδιο που εμφανίζεται διακρίνεται σε ανοδική (θετική) υπέρταση, η_A , και σε καθοδική (αρνητική) υπέρταση, η_C . Το γεγονός ότι η τάση E είναι μικρότερη, όταν η κυψελίδα καυσίμου δεν λειτουργεί σε κατάσταση ισορροπίας, δηλαδή όταν το κύκλωμα είναι ανοικτό και δε διαρρέεται από ρεύμα ($I=0$), οφείλεται σε διάφορες αναντιστρεπτότητες που εμφανίζονται στην ηλεκτροχημική αντίδραση. Ανάλογα με το είδος της αναντιστρεπτότητας η υπέρταση ταξινομείται σε τρεις κύριες κατηγορίες α) την υπέρταση ενεργοποίησης, β) την ωμική υπέρταση και γ) την υπέρταση συγκέντρωσης.

2.9.5.1 Υπέρταση ενεργοποίησης

Η υπέρταση ενεργοποίησης (activation polarization) εμφανίζεται, όταν ο ρυθμός μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου καθορίζεται από την αργή κινητική του ηλεκτροδίου. Με άλλα λόγια η υπέρταση ενεργοποίησης σχετίζεται άμεσα με τους ρυθμούς των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Το ηλεκτρικό ρεύμα, δηλαδή η συνεχής ροή των ηλεκτρονίων από την άνοδο προς την κάθοδο, έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή του δυναμικού ισορροπίας ανάλογα με την ένταση του ρεύματος και ονομάζεται υπέρταση ή πόλωση ηλεκτροδίου. Το φαινόμενο, λοιπόν, της υπέρτασης συνδέεται άμεσα με την ένταση του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο και συνεπώς με την ταχύτητα που πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές δράσεις (κινητική των ηλεκτροδιακών δράσεων). Στην περίπτωση μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης με $E_{act} > 50-100$ mV, εκφράζεται κατά το σύνηθες πτώση τάσης εξαιτίας της υπέρτασης ενεργοποίησης από την ημι-εμπειρική εξίσωση Tafel που αναφέρθηκε παραπάνω. Τα διαγράμματα Tafel (Tafel plots) παρέχουν μια οπτική κατανόηση της υπέρτασης ενεργοποίησης μιας κυψέλης καυσίμου. Χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής, της οποίας η τιμή δίνεται από την αποτέμνουσα στο $E_{act} = 0$ και αποτελεί μέτρο της μέγιστης έντασης

του ρεύματος το οποίο μπορεί να επιτευχθεί. Η υπέρταση ενεργοποίησης, η_{act} , περιλαμβάνει τις απώλειες που οφείλονται σε αργές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου που πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια.

2.9.5.2 Ωμική υπέρταση

Η ωμική υπέρταση προκαλείται από την αντίσταση στην αγωγή των ιόντων μέσω του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτρονίων, μέσω των ηλεκτροδίων και των συλλεκτών ρεύματος, καθώς και από την αντίσταση επαφής μεταξύ των εξαρτημάτων των κυψελίδων. Η πτώση τάσης είναι σημαντική σε όλους τους τύπους κελιών, γραμμική και ανάλογη με την πυκνότητα ρεύματος. Επειδή η ροή ιόντων στον ηλεκτρολύτη, όπως και η ροή ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια υπακούν στο νόμο του Ohm, οι ωμικές απώλειες μπορούν να εκφραστούν από τη σχέση:

$$\eta_{Ohm} = IR_{Ohm} \quad [2-68]$$

όπου I είναι η πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει την κυψέλη και R_{Ohm} η εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας, που περιλαμβάνει τις ηλεκτρονιακές και τις ~~ιοντικές~~ αντιστάσεις, καθώς και την αντίσταση λόγω επαφής (contact resistance). Η R_{Ohm} μπορεί να υπολογιστεί από τις μετρούμενες αντιστάσεις της κυψελίδας ως εξής :

$$R_{Ohm} = \frac{r_{anode}}{G_{anode}} + \frac{r_{electrolyte}}{G_{electrolyte}} + \frac{r_{cathode}}{G_{cathode}} \quad [2-69]$$

όπου τα r_{anode} , $r_{electrolyte}$, $r_{cathode}$ αναφέρονται στο πάχος της ανόδου, του ηλεκτρολύτη και της καθόδου αντίστοιχα και τα G_{anode} , $G_{cathode}$, αναφέρονται στην ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα και το $G_{electrolyte}$ στην ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Οι κυρίαρχες ωμικές απώλειες διαμέσου του ηλεκτρολύτη μειώνονται με την ελάττωση της απόστασης των ηλεκτροδίων (ανόδου-καθόδου) και με την αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη.

2.9.5.3 Υπέρταση συγκέντρωσης

Η υπέρταση συγκέντρωσης (concentration polarization) περιλαμβάνει τις απώλειες που οφείλονται στα φαινόμενα αντίστασης κατά τη μεταφορά μάζας (αργή μεταφορά μάζας) προς την περιοχή που πραγματοποιείται η ανταλλαγή φορτίου. Καθώς το αντιδρών καταναλώνεται στο ηλεκτρόδιο από ηλεκτροχημική αντίδραση, υπάρχει απώλεια δυναμικού εξαιτίας της ανικανότητας του υλικού που περιβάλλεται να διατηρήσει την αρχική συγκέντρωση της κύριας μάζας του ρευστού (bulk fluid), με αποτέλεσμα να

δημιουργείται μια κλίση συγκέντρωσης. Ορισμένες διεργασίες που συνεισφέρουν στην υπέρταση συγκέντρωσης είναι η αργή διάχυση στην αέρια φάση στους πόρους του ηλεκτροδίου, η διαλυτοποίηση των αντιδρώντων και προϊόντων ειδών μέσα και έξω από τον ηλεκτρολύτη και η διάχυση των αντιδρώντων και των προϊόντων διαμέσου του ηλεκτρολύτη προς και από την περιοχή της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Σε «πρακτικές» εντάσεις πυκνότητας ρεύματος, η αργή μεταφορά των αντιδρώντων και προϊόντων προς και από την περιοχή όπου λαμβάνει μέρος η ηλεκτροχημική αντίδραση, αποτελεί τον κύριο παράγοντα που συνεισφέρει στην υπέρταση συγκέντρωσης. Σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος και σε υψηλές συγκεντρώσεις της κύριας μάζας των αντιδρώντων, οι απώλειες λόγω μεταφοράς μάζας δεν είναι σημαντικές. Σε πραγματικές όμως συνθήκες (υψηλές πυκνότητες ρεύματος, χαμηλές συγκεντρώσεις καυσίμου και αέρα), οι αντιστάσεις κατά τη μεταφορά μάζας συνεισφέρουν σημαντικά στην απώλεια δυναμικού. Για κυψελίδες καυσίμου όπου τα αντιδρώντα βρίσκονται σε αέρια φάση (gas-phase fuel cells), ο ρυθμός μεταφοράς μάζας προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε πολλές περιπτώσεις περιγράφεται από τον πρώτο νόμο του Fick για τη διάχυση:

$$I = \frac{nFD(C_B - C_s)}{\delta} \quad [2-70]$$

όπου D είναι ο συντελεστής διάχυσης των αντιδρώντων ειδών, C_B είναι η συγκέντρωση της κύριας μάζας τους, C_s η συγκέντρωση στην επιφάνεια και δ το πάχος του στρώματος διάχυσης.

Το οριακό ρεύμα «*limiting current density*» αποτελεί τη μέγιστη πυκνότητα του ρεύματος στο οποίο μια δεδομένη αντίδραση ηλεκτροδίου μπορεί να λάβει χώρα και πάνω από αυτό το όριο, διεξάγεται μια άλλη αντίδραση. Δηλαδή, με άλλα λόγια το «οριακό ρεύμα» I_L αποτελεί μέτρο του μέγιστου ρυθμού στον οποίο ένα αντιδρών μπορεί να τροφοδοτήσει ένα ηλεκτρόδιο και συμβαίνει όταν $C_s = 0$, δηλαδή:

$$I_L = \frac{nFDC_B}{\delta} \quad [2-71]$$

Από τις Εξισώσεις 2-70 και 2-71, προκύπτει ότι:

$$\frac{C_s}{C_B} = 1 - \frac{I}{I_L} \quad [2-72]$$

Η Εξίσωση του Nernst για τα αντιδρώντα είδη σε συνθήκες ισορροπίας ή όταν δεν υπάρχει διέλευση ρεύματος, έχει τη μορφή:

$$E_{I=0} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C_B. \quad [2-73]$$

Όταν υπάρχει διέλευση ρεύματος, τότε η συγκέντρωση στην επιφάνεια γίνεται μικρότερη από τη συγκέντρωση στην κύρια μάζα και η Εξίσωση του Nernst παίρνει τη μορφή:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C_s. \quad [2-74]$$

Η διαφορά δυναμικού (ΔE) που αναπτύσσεται από τη μεταβολή της συγκέντρωσης δίνει την υπέρταση συγκέντρωσης:

$$\Delta E = \eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_s}{C_B} \quad [2-75]$$

Με αντικατάσταση της 2-72 στη 2-76 προκύπτει ότι:

$$\Delta E = \eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{I}{I_L} \right) \quad [2-77]$$

2.9.5.4 Συνολική υπέρταση

Η υπέρταση ενεργοποίησης και συγκέντρωσης συνυπάρχουν και στο θετικό (κάθοδος) και αρνητικό (άνοδος) ηλεκτρόδιο της κυψέλης καυσίμου. Η συνολική υπέρταση σε κάθε ηλεκτρόδιο είναι το άθροισμα των δύο επιμέρους υπερτάσεων η_{act} και η_{conc} , δηλαδή:

$$\eta_{\text{anode}} = \eta_{\text{act,a}} + \eta_{\text{conc,a}} \quad [2-78]$$

και

$$\eta_{\text{cathode}} = \eta_{\text{act,c}} + \eta_{\text{conc,c}} \quad [2-79]$$

Η επίδραση της υπέρτασης είναι να μεταβάλλει την τιμή του δυναμικού του ηλεκτροδίου E ($E_{\text{electrode}}$) σε μια νέα τιμή ($V_{\text{electrode}}$):

$$V_{\text{electrode}} = E_{\text{electrode}} \pm |\eta_{\text{electrode}}|, \quad [2-80]$$

όπου το θετικό πρόσημο ισχύει για την περίπτωση της ανόδου, ενώ το αρνητικό για την κάθοδο. Η καθαρή ροή ρεύματος (net current flow) σε μια κυψέλη καυσίμου είναι η μείωση της τάσης της κυψέλης, εξαιτίας της αύξησης του δυναμικού της ανόδου και της μείωσης του δυναμικού της καθόδου.

2.10 Πραγματική απόδοση κυψελίδας

Η συνολική υπέρταση είναι το άθροισμα και των τριών υπερτάσεων (ενεργοποίησης, ωμικής και συγκέντρωσης), καταλήγοντας έτσι στη σχέση:

$$V_{\text{cell}} = V_{\text{cathode}} - V_{\text{anode}} - IR, \quad [2-81]$$

Οπότε,

$$V_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - |\eta_{\text{cathode}}| - (E_{\text{anode}} + |\eta_{\text{anode}}|) - IR \quad [2-82]$$

ή αλλιώς

$$V_{\text{cell}} = \Delta E_{\text{electrode}} - |\eta_{\text{cathode}}| - |\eta_{\text{anode}}| - IR \quad [2-83]$$

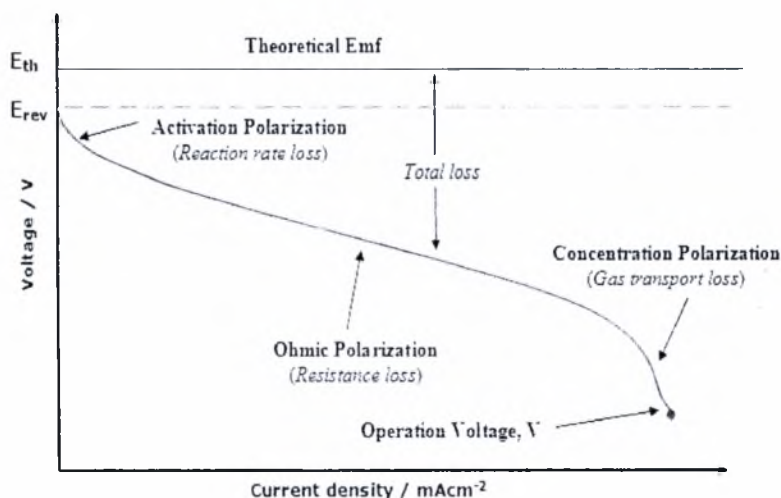
Οι απώλειες έχουν ως αποτέλεσμα η τάση της κυψελίδας να είναι μικρότερη της ιδανικής, επομένως

$$V_{\text{cell}} = E_{\text{ideal}} - \eta \quad [2-84]$$

όπου,

$$\eta = \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{conc}} \quad [2-85]$$

Παρακάτω στο Σχήμα 2-22 φαίνεται η χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου. Η υπέρταση ενεργοποίησης κυριαρχεί σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Στο σημείο αυτό τα ηλεκτρονιακά φράγματα (electronic barriers) πρέπει να ξεπεραστούν πριν από τη ροή ηλεκτρονίων και ιόντων. Οι απώλειες λόγω ενεργοποίησης αυξάνονται κάπως, με την αύξηση του ρεύματος.



Σχήμα 2-22 Τυπική συμπεριφορά λειτουργίας κυψέλης καυσίμου.

Οι ωμικές απώλειες μεταβάλλονται γραμμικά με την πυκνότητα ρεύματος, ενώ η συνολική αντίσταση της κυψέλης παραμένει ουσιαστικά σταθερή. Οι απώλειες λόγω μεταφοράς

μάζας του αερίου κυριαρχούν σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος (high limiting current), όπου γίνεται αρκετά δύσκολη η παροχή επαρκούς ποσότητας αντιδρώντων στις περιοχές όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση.

Ο στόχος είναι η ελαχιστοποίηση της υπέρτασης, έτσι ώστε η τάση της κυψέλης V_{cell} να προσεγγίσει το ΔE_e . Αυτό επιτυγχάνεται με διάφορες τροποποιήσεις στο σχεδιασμό της κυψέλης, όπως είναι βελτιώσεις στη δομή των ηλεκτροδίων, εύρεση πιο δραστικών καταλυτών, πιο αγωγίμους ηλεκτρολύτες κλπ).

2.10.1 Θερμοδυναμική απόδοση κυψελίδας καυσίμου

Η *θερμοδυναμική απόδοση* της κυψελίδας καυσίμου, δίνεται από τη σχέση:

$$\eta_T = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad [2-86]$$

Η *θερμική απόδοση* μιας κυψελίδας καυσίμου, λαμβάνεται υπόψη σε περιπτώσεις όπου το καύσιμο περιέχει αδρανή αέρια, ακαθαρσίες και άλλα καύσιμα υλικά μαζί με τα ηλεκτροχημικά ενεργά είδη. Οπότε, η θερμική απόδοση δίνεται από τον τύπο:

$$\eta_H = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta H_{com}}, \quad [2-87]$$

όπου το ΔH° αντιπροσωπεύει το ποσό της ενθαλπίας των καυσίμων ειδών που διατίθενται στην κυψελίδα προς την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και το ΔH_{com} υποδηλώνει το ποσό της ενθαλπίας που περιλαμβάνεται σε όλα τα καύσιμα είδη που τροφοδοτούν την κυψέλη.

2.10.2 Απόδοση δυναμικού

Κατά τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου η τάση λειτουργίας είναι πάντοτε μικρότερη από την αντιστρεπτή. Με την αύξηση του ρεύματος η τάση ελαττώνεται, εξαιτίας της υπέρτασης. Η *απόδοση δυναμικού* (voltage efficiency) ορίζεται ως ο λόγος της τάσης λειτουργίας V_{cell} , προς την τάση σε κατάσταση ισορροπίας, E° , και είναι:

$$\eta_v = \frac{V_{cell}}{E^\circ} \quad [2-88]$$

2.10.3 Απόδοση ρεύματος

Η απόδοση της κυψελίδας καυσίμου μειώνεται στην περίπτωση που δεν μετατρέπονται όλα τα αντιδρώντα σε προϊόντα. Για την πλήρη μετατροπή του καυσίμου (100%), το ποσό της πυκνότητας ρεύματος που παράγεται, δίνεται από το νόμο του Faraday:

$$I_F = nF \frac{df}{dt} \quad [2-89]$$

όπου το $\frac{df}{dt}$, είναι γραμμομοριακή παροχή του καυσίμου. Η πυκνότητα ρεύματος που παράγεται για την πραγματική ποσότητα του καυσίμου που καταναλώνεται, δίνεται από τη σχέση:

$$I_F = nF \left(\frac{df}{dt} \right)_{\text{consumed}} \quad [2-90]$$

Η απόδοση λοιπόν του ρεύματος, η_I , είναι ο λόγος της πραγματικής πυκνότητας ρεύματος που παράγεται προς τη διαθέσιμη πυκνότητα ρεύματος της πλήρους ηλεκτροχημικής μετατροπής του καυσίμου, δηλαδή:

$$\eta_I = \frac{I}{I_F} \quad [2-91]$$

Στην περίπτωση των κυψελίδων καυσίμου ο παράγοντας βελτιστοποίησης ισούται με την απόδοση του ρεύματος.

2.10.4 Συνολική απόδοση κυψελίδας καυσίμου

Τέλος, η συνολική απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου, η_{cell} , προκύπτει από το γινόμενο της ηλεκτροχημικής απόδοσης, η_E , με τη θερμική απόδοση, η_H . Η ηλεκτροχημική απόδοση είναι το γινόμενο της θερμοδυναμικής η_T , της απόδοσης δυναμικού η_V και της φαρανταϊκής (ρεύματος) απόδοσης. Έτσι, λοιπόν:

$$\eta_{\text{cell}} = \eta_E \eta_H \quad [2-92]$$

$$\text{ή} \quad \eta_{\text{cell}} = \eta_T \eta_V \eta_I \eta_H \quad [2-93]$$

Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- [1]. Stambouli, A., Traversa, E., *Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2002. **6**(5): p. 433-455.
- [2]. Yamamoto, O., *Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(15-16): p. 2423-2435.
- [3]. Σαρανταρίδης, Δ., *Διπλωματική εργασία: Παραγωγή αερίου σύνθεσης με αναμόρφωση αιθανόλης στην αέρια φάση για την τροφοδοσία κελιών καυσίμου στερεών οξειδίων-SOFC*, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχ/κων. 2003, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
- [4]. Haile, S.M., *Fuel cell materials and components*. Acta Materialia, 2003. **51**(19): p. 5981-6000.
- [5]. Appleby, A.J., F.R. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*. 1989, New York: Van Norstand Reinhold.
- [6]. Kordesch, K., G. Simader, *Fuel Cells and Their Applications*. 1996, New York: VCH Publishers.
- [7]. Douvartzides, S., *PhD thesis: 'Ethanol utilization for generation of electricity in solid oxide fuel cells'*, in *Mechanical and Industrial Engineering*. 2003, University of Thessaly: Volos.
- [8]. Skinner, S.J. and J.A. Kilner, *Oxygen ion conductors*. Materials Today, 2003. **6**(3): p. 30-37.
- [9]. Τσιακάρας, Π., *Διδακτορική διατριβή: Καταλυτική και ηλεκτροκαταλυτική ενεργοποίηση του μεθανίου με την χρήση ηλεκτροχημικών τεχνικών*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών. 1993, Πανεπιστήμιο Πατρών: Πάτρα.

- [10]. Kudo, T., *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. P. J. Gellings and H. J. M. Bouwmeester ed. 1997, CRC Press, Boca Raton, FL., 195-222.
- [11]. Mogensen, M., et al., *Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides*. Solid State Ionics, 2004. **174**(1-4): p. 279-286.
- [12]. Ishihara, T., et al., *Improved oxygen ion conductivity of NdAlO₃ perovskite-type oxide by doping with Ga*. Solid State Ionics, 1994. **70-71**(Part 1): p. 234-238.
- [13]. Singhal, S.C., *Advances in solid oxide fuel cell technology*. Solid State Ionics, 2000. **135**(1-4): p. 305-313.
- [14]. Larminie, J., A. Dicks, *Fuel cell Systems Explained*. 2nd ed. 2003, England: Wiley Interscience.
- [15]. Yoon, K.H. and B.D. Yang, *Preparation and characterization of matrix retaining electrolyte for a phosphoric acid fuel cell by non-volatile solvent, NMP*. Journal of Power Sources, 2003. **124**(1): p. 47-51.
- [16]. Hirschenhofer, J.H., Stauffer D.B, Engelman R.R, Klett M.G, *Fuel Cell Handbook*. 4th ed. 1998.
- [17]. Appleby, J., in Proceedings of the Workshop on the Electrochemistry of Carbon, Edited by S. Sarangapani, J.R. Akridge and B. Schumm, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, p. 251, 1984.
- [18]. Kinoshita, K., F.R. McLarnon, E.J. Cairns, *Fuel Cells*. A Handbook prepared by for the U.S. Department of Energy, ed. L.B. Laboratory. 1988.
- [19]. *Handbook of Fuel Cells "Fundamentals, Technology & Applications"*. Vol. 1. 2003, England: John Wiley & Sons Ltd.
- [20]. Singhal S.C., K.K., *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Fundamentals, Design and Applications*. 2004: Elsevier.

- [21]. Steele, B., *Materials for IT-SOFC stacks: 35 years R&D: the inevitability of gradualness?* Solid State Ionics, 2000. **134**(1-2): p. 3-20.
- [22]. Matsuzaki, Y. and I. Yasuda, *Electrochemical properties of reduced-temperature SOFCs with mixed ionic-electronic conductors in electrodes and/or interlayers.* Solid State Ionics, 2002. **152-153**: p. 463-468.
- [23]. Ralph J.M., A.C.S., M. Krumpelt *Materials for lower temperature solid oxide fuel cells.* Journal of Materials Science, 2001. **36**: p. 1161 - 1172.
- [24]. Irvine, J.T.S., A. Sauvet, *Improved Oxidation of Hydrocarbons with New Electrodes in High Temperature Fuel Cells.* Fuel Cells, 2001(1): p. 205-210.
- [25]. Marinsek, M., K. Zupan, and J. Maek, *Ni-YSZ cermet anodes prepared by citrate/nitrate combustion synthesis.* Journal of Power Sources, 2002. **106**(1-2): p. 178-188.
- [26]. Gorte, R.J. and J.M. Vohs, *Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons.* Journal of Catalysis, 2003. **216**(1-2): p. 477-486.
- [27]. Gorte, R.J., S. Park, J. M. Vohs, C. Wang, *Anodes for Direct Oxidation of Dry Hydrocarbons in a Solid-Oxide Fuel Cell.* Adv. Mater, 2000. **19**(12): p. 1465–1469.
- [28]. Takeguchi, T., et al., *Study on steam reforming of CH₄ and C₂ hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets.* Journal of Power Sources, 2002. **112**(2): p. 588-595.
- [29]. Mas, V., et al., *Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method.* International Journal of Hydrogen Energy, 2006. **31**(1): p. 21-28.
- [30]. Moria, M., Y. Hieia, H. Itoha, G. A. Tompsett, N. M. Sammes, *Evaluation of Ni and Ti-doped Y₂O₃ stabilized ZrO₂ cermet as an anode in high-temperature solid oxide fuel cells.* Solid State Ionics. **in press**.

- [31]. Tao, S. and J.T.S. Irvine, *Optimization of Mixed Conducting Properties of Y2O3-ZrO2-TiO2 and Sc2O3-Y2O3-ZrO2-TiO2 Solid Solutions as Potential SOFC Anode Materials*. Journal of Solid State Chemistry, 2002. **165**(1): p. 12-18.
- [32]. Sauvet, A.L., et al., *Surface Properties and Physicochemical Characterizations of a New Type of Anode Material, La1-xSrxCr1-yRuyO3-[delta], for a Solid Oxide Fuel Cell under Methane at Intermediate Temperature*. Journal of Catalysis, 2002. **209**(1): p. 25-34.
- [33]. Marina, O.A., N.L. Canfield, and J.W. Stevenson, *Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate*. Solid State Ionics, 2002. **149**(1-2): p. 21-28.
- [34]. Wang, J.B., J.-C. Jang, and T.-J. Huang, *Study of Ni-samarium-doped ceria anode for direct oxidation of methane in solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2003. **122**(2): p. 122-131.
- [35]. McIntosh, S., J.M. Vohs, and R.J. Gorte, *An examination of lanthanide additives on the performance of Cu-YSZ cermet anodes*. Electrochimica Acta, 2002. **47**(22-23): p. 3815-3821.
- [36]. Dongare, M.K., et al., *Synthesis and characterization of copper-stabilized zirconia as an anode material for SOFC*. Solid State Ionics, 2002. **152-153**: p. 455-462.
- [37]. Störmer, A.O., P. Holtappels, H. Y. Tu, U. Stimming, *Electrochemical behaviour of Ce0.9Gd0.1O2-δ SOFC anodes*. Mat.-wiss. u. Werkstofftech., 2002. **33**: p. 339-342.
- [38]. Huang, J., et al., *A high-performance ceramic fuel cell with samarium doped ceria-carbonate composite electrolyte at low temperatures*. Electrochemistry Communications, 2006. **8**(5): p. 785-789.
- [39]. Wang, J.-H., M. Liu, and M.C. Lin, *Oxygen reduction reactions in the SOFC cathode of Ag/CeO2*. Solid State Ionics, 2006. **177**(9-10): p. 939-947.

- [40]. Xu, X., et al., *Fabrication and performance of functionally graded cathodes for IT-SOFCs based on doped ceria electrolytes*. Solid State Ionics, 2005. **176**(17-18): p. 1513-1520.
- [41]. Horita, T., et al., *Microstructures and oxygen diffusion at the LaMnO₃ film/yttria-stabilized zirconia interface*. Solid State Ionics, 2002. **152-153**: p. 439-446.
- [42]. Ishihara, T., et al., *Mixed electronic-oxide ionic conductor of BaCoO₃ doped with La for cathode of intermediate-temperature-operating solid oxide fuel cell*. Solid State Ionics, 2002. **152-153**: p. 609-613.
- [43]. Lee, H.-K., *Electrochemical characteristics of La_{1-x}Sr_xMnO₃ for solid oxide fuel cell*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **77**(3): p. 639-646.
- [44]. Huang, X., et al., *A study on PrMnO₃-based perovskite oxides used in SOFC cathodes*. Journal of Alloys and Compounds, 2002. **345**(1-2): p. 265-270.
- [45]. Fabri, J., Dabelstein, W., Reglitzki, A., *Motor Fuels*, ed. S.H. B. Elvers, M. Ravenscroft and G. Schulz. Vol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 1989: VCH, Weinheim. 719-753.
- [46]. Borroni, C.E., *Fuel Cell Commercialization Issues for Light-duty Vehicle Applications*. Journal of Power Sources, 1996. **61**: p. 33-48.
- [47]. Geiger, A., *PhD dissertation in "Characterization and Development of Direct Methanol Fuel Cells"*, in Swiss Federal Institute of Technology. 2002: Zurich.
- [48]. Zhang, Q., et al., *Synthesis of LPG from synthesis gas*. Fuel Processing Technology, 2004. **85**(8-10): p. 1139-1150.
- [49]. Kobayashi, H., N. Takezawa, and C. Minochi, *Methanol-reforming reaction over copper-containing catalysts--The effects of anions and copper loading in the preparation of the catalysts by kneading method*. Journal of Catalysis, 1981. **69**(2): p. 487-494.

- [50]. Takahashi, K., N. Takezawa, and H. Kobayashi, *The mechanism of steam reforming of methanol over a copper-silica catalyst*. Applied Catalysis, 1982. 2(6): p. 363-366.
- [51]. Takezawa, N., et al., *Steam reforming of methanol on copper-silica catalysts; effect of copper loading and calcination temperature on the reaction*. Applied Catalysis, 1982. 4(2): p. 127-134.
- [52]. Peppley, B.A., et al., *Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1: the reaction network*. Applied Catalysis A: General, 1999. 179(1-2): p. 21-29.
- [53]. Peppley, B.A., et al., *Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model*. Applied Catalysis A: General, 1999. 179(1-2): p. 31-49.
- [54]. Houteit, A., et al., *Production of hydrogen by steam reforming of methanol over copper-based catalysts: The effect of cesium doping*. Applied Catalysis A: General. **In Press, Corrected Proof**.
- [55]. Zhou, W.J., et al., *Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts*. Journal of Power Sources, 2004. 126(1-2): p. 16-22.
- [56]. Song, S., et al., *The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. 55(1): p. 65-72.
- [57]. Song, S.Q., et al., *Direct methanol fuel cells: The effect of electrode fabrication procedure on MEAs structural properties and cell performance*. Journal of Power Sources, 2005. 145(2): p. 495-501.
- [58]. Perry R.H., G.D.W., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7th ed. 1997, USA: McGraw-Hill.

- [59]. Poulianitis C., Kontou S., Tsiakaras, P. *Electricity from ethanol fed SOFCs: a technological approach for sustainable development and economic benefits*. in *Proceedings of 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy and Industry and Climate protection*. 2004. Rome, Italy.
- [60]. Poulianitis C., Tsiakaras. P., *21st Century Scenario for Biomass and Fuel Cells Utilization*. in *Proceedings of Proceedings of 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy and Industry and Climate protection*. 2004. Rome, Italy.
- [61]. Douvartzides, S., Tsiakaras, P., *Catalytic and electrocatalytic oxidation of ethanol over a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite-type catalyst*. Solid State Ionics, 2000. **136-137**: p. 849-855.
- [62]. Tsiakaras, P., Demin, A., *Thermodynamic analysis of a solid oxide fuel cell system fuelled by ethanol*. Journal of Power Sources, 2001. **102**(1-2): p. 210-217.
- [63]. Tsiakaras, P., et al., *The oxidation of ethanol over Pt catalyst-electrodes deposited on ZrO_2 (8 mol% Y_2O_3)*. Solid State Ionics, 2002. **152-153**: p. 721-726.
- [64]. Galvita, V., et al., *Performance of a SOFC fed by ethanol reforming products*. Solid State Ionics, 2002. **152-153**: p. 551-554.
- [65]. Douvartzides, S., et al., *Fuel Options for Solid Oxide Fuel Cells: a Thermodynamic Analysis*. AIChE Journal, 2003. **49**(1): p. 248-257.
- [66]. Douvartzides, S., Coutelieris, F., Tsiakaras, P., *On the systematic optimization of ethanol fed SOFC-based electricity generating systems in terms of energy and exergy*. Journal of Power Sources, 2003. **114**(2): p. 203-212.
- [67]. Kirillov, S., Tsiakaras, P., Romanova, I., *Adsorption and oxidation of methanol and ethanol on the surface of metallic and ceramic catalysts*. Journal of Molecular Structure, 2003. **651-653**: p. 365-370.

- [68]. Coutelieris, F., Douvartzides, S., Tsiakaras, P., *The importance of the fuel choice on the efficiency of a solid oxide fuel cell system*. Journal of Power Sources, 2003. **123**(2): p. 200-205.
- [69]. Douvartzides, S., et al., *Electricity from ethanol fed SOFCs: the expectations for sustainable development and technological benefits*. International Journal of Hydrogen Energy, 2004. **29**(4): p. 375-379.
- [70]. Smith, J.M., *Chemical Engineering Kinetics*. 3rd ed. 2003, Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα.
- [71]. Song, S., et al., *Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. **30**(9): p. 995-1001.
- [72]. Fujiwara, N., Friedrich, K., Stimming, U., *Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999. **472**(2): p. 120-125.
- [73]. Cengel, Y.A., Boles, M. A., *Θερμοδυναμική για Μηχανικούς*. 3rd ed. Vol. B. 1998: Εκδόσεις Α. Τζιόλα Ε.
- [74]. Noren, D.A., Hoffman, M.A., *Clarifying the Butler-Volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models*. Journal of Power Sources, 2005. **152**: p. 175-181.

Κεφάλαιο 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

και

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

3.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε. Πιο συγκεκριμένα, το κεφάλαιο περιλαμβάνει το σύστημα ροής των αερίων, την ηλεκτρική εγκατάσταση της διάταξης, το σύστημα ανάλυσης των αντιδρώντων και προϊόντων και την περιγραφή του συστήματος της κυψελίδας. Περιγράφεται, ακόμη, ο τρόπος παρασκευής και σύνθεσης του MEA (διασύνδεση μεμβράνης/ηλεκτροδίου) και παρατίθενται οι φυσικές μέθοδοι ανάλυσης και χαρακτηρισμού των υλικών.

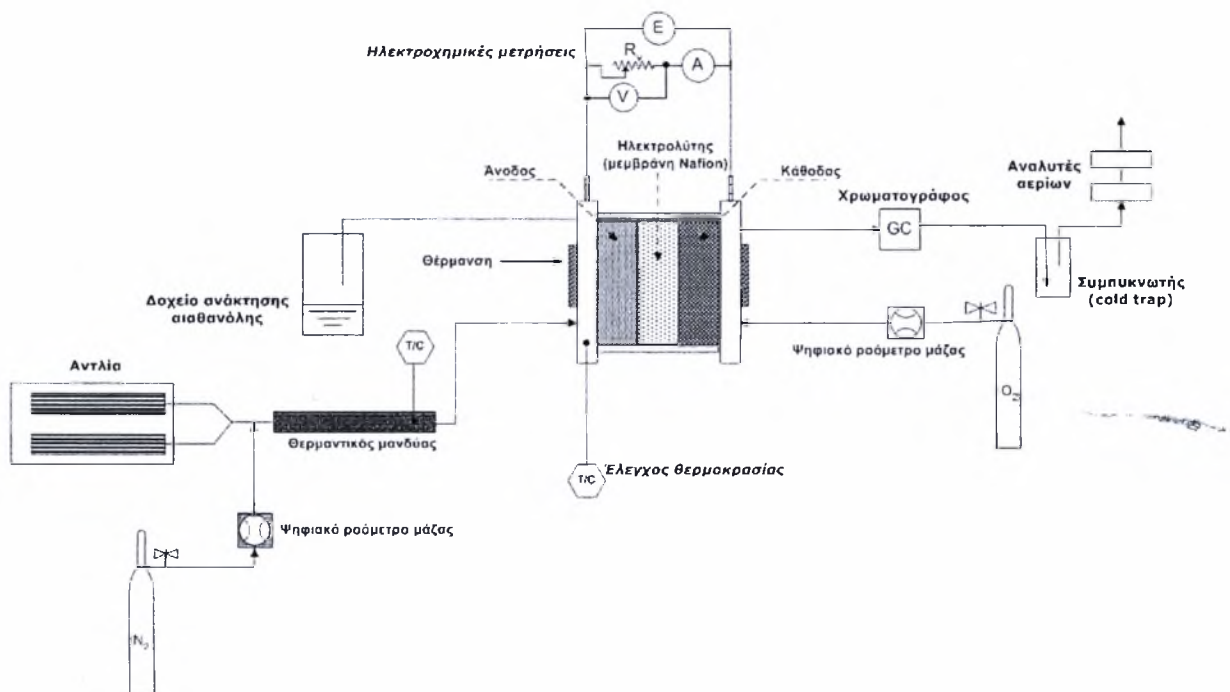
3.2 Πειραματική διάταξη κυψελίδας καυσίμου

Στο Σχήμα 3-1, φαίνονται τα επιμέρους συστήματα της διάταξης και στη συνέχεια αναλύονται τα σημαντικότερα τμήματα αυτής και περιγράφεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε. Η κυψελίδα καυσίμου που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων είναι τύπου PEM (Proton Exchange Membrane), η οποία τροφοδοτείται απευθείας με αιθανόλη. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τα εξής κύρια τμήματα :

- I. Σύστημα τροφοδοσίας
- II. Σύστημα κυψελίδας καυσίμου
- III. Σύστημα ανάλυσης σύστασης των προϊόντων και αντιδρώντων
- IV. Σύστημα ηλεκτροχημικών μετρήσεων

Πιο αναλυτικά η διάταξη φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 3-1. Η αντλία (*dual-syringe pump: model KDS*) περιλαμβάνει το μίγμα αιθανόλης/νερού. Η ροή της αντλίας υποβοηθείται από ροή ηλίου υψηλής καθαρότητας (99.99% κ.ο He) ως φέρον αέριο, η ροή του οποίου ελέγχεται μέσω του ψηφιακού ροομέτρου μάζας και στη συνέχεια το μίγμα οδηγείται στον εξατμιστήρα. Στη συνέχεια το καύσιμο (αιθανόλη/νερό) τροφοδοτεί το ανοδικό τμήμα της κυψελίδας, ενώ η κάθοδος τροφοδοτείται με οξυγόνο η παροχή του οποίου ρυθμίζεται, επίσης από ψηφιακό ροόμετρο μάζας. Για την ανάλυση των

αντιδρώντων συστατικών (αιθανόλη-νερό), υπάρχει η δυνατότητα παράκαμψης της κυψελίδας καυσίμου, μέσω τετράοδης βαλβίδας. Η ποσότητα της αιθανόλης που δεν αντιδρά ή δεν διαπερνά τη μεμβράνη, αποθηκεύεται σε ένα δοχείο ανάκτησης, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 3-1. Τα προϊόντα της αντίδρασης αναλύονται στον χρωματογράφο μάζας και στους αναλυτές αερίων. Πριν οδηγηθούν στους αναλυτές, η αιθανόλη, το νερό και η ακεταλδεΐδη συμπυκνώνονται, προς την αποφυγή της εισόδου τους στους αναλυτές αερίων.



Σχήμα 3-1 Απεικόνιση πειραματικής διάταξης.

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τον ηλεκτροχημικό σταθμό AMEL5000 και σχεδιάστηκαν οι χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας τάσης πυκνότητας ρεύματος (V-I) και ισχύος- πυκνότητας ρεύματος (P-I), της κυψελίδας κανσίου.

3.3 Πειραματική διαδικασία

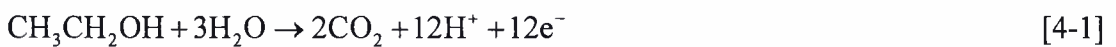
Το διάλυμα της αιθανόλης εισάγεται στο ανοδικό τμήμα της κυψελίδας, με τη βοήθεια αντλίας, με ρυθμό ροής 1.0 mL/min. Παράλληλα, διοχετεύεται ρεύμα αέριου οξυγόνου από την αντίστοιχη φιάλη, μέσω χαλύβδινης σωλήνωσης, στο τμήμα καθόδου της κυψελίδας.

διμέσω της μεμβράνης διοχετεύεται, εναλλακτικά στην κάθοδο ρεύμα αζώτου, υψηλής στην κάθοδο. Στο εσωτερικό της κυψελίδας, πραγματοποιείται η οξείδωση του καυσίμου, η

οποία περιλαμβάνει την έκλυση ιόντων υδρογόνου, ηλεκτρονίων, καθώς και ενδιάμεσων προσροφημένων προϊόντων, κυρίως CO_{ads} . Τα ιόντα υδρογόνου, διαπερνώντας την πολυμερική μεμβράνη αντιδρούν με το οξυγόνο, σχηματίζοντας νερό, ενώ τα ηλεκτρόνια, μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, καταλήγουν στην κάθοδο, επιτρέποντας τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσω της κυψελίδας.

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κυψελίδα είναι οι εξής:

Στην άνοδο η αιθανόλη οξειδώνεται προς διοξείδιο του άνθρακα, παρέχοντας 12 υδρογονοκατιόντα (πρωτόνια) και 12 ηλεκτρόνια τα οποία κινούνται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος:



Στην κάθοδο το οξυγόνο αντιδρά με τα πρωτόνια τα οποία διέρχονται μέσω της πολυμερικής μεμβράνης και τα ηλεκτρόνια που φθάνουν στην κάθοδο, παράγοντας νερό:



Οπότε, η συνολική αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης, είναι η εξής:



3.4 Σύστημα τροφοδοσίας

3.4.1 Αντλία υγρού

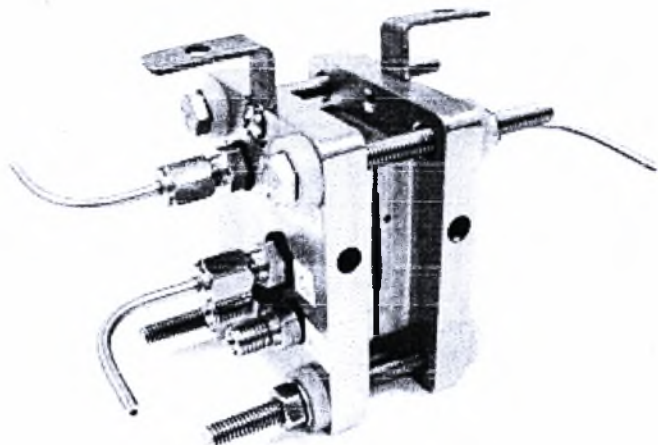
Όσον αφορά την τροφοδοσία της ανόδου, χρησιμοποιήθηκε μια αντλία (*dual-syringe pump, model KDS*) με σύστημα δύο συριγγών το οποίο περιείχε το μίγμα του καυσίμου.

3.4.2 Ψηφιακά ροόμετρα μάζας

Για τον έλεγχο της ροής των αερίων χρησιμοποιήθηκαν ψηφιακά ροόμετρα μάζας (*Digital Mass Flow Controllers*) Brooks 5850S της εταιρείας Brooks Instrument B.V. Η επιλογή ψηφιακών ροόμετρων, σε σύγκριση με αυτή των αναλογικών, εξασφαλίζει υψηλότερη ακρίβεια στον έλεγχο της ροής των αερίων, ευκολία στο χειρισμό τους κι άμεση επικοινωνία με ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω σειριακής θύρας με πρωτόκολλο επικοινωνίας RS-232C. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Brooks Smart DDE, συμβατό με πλατφόρμα MS-Windows 95/98.

3.5 Σύστημα κυψελίδας

Η κυψελίδα καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων είναι, όπως ήδη αναφέρθηκε, τύπου PEM, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-2. Η σύνθεσή της, περιλαμβάνει την πολυμερική μεμβράνη τύπου Nafion®-115 (Du Pont Co.), σε ρόλο ηλεκτρολύτη, η οποία παρεμβάλλεται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Ο καταλύτης της ανόδου είναι της μορφής Pt_xM_y/C , ενώ η κάθοδος αποτελείται από Pt/C , για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Σημειώνεται ότι η ενεργός επιφάνεια των ηλεκτροδίων της κυψελίδας είναι $2 \times 2 \text{ cm}^2$.



Σχήμα 3-2 Απεικόνιση της κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.

Η διάταξη ηλεκτροδίου/μεμβράνης (MEA) παρεμβάλλεται μεταξύ δύο διπολικών δίσκων από ανοξείδωτο χάλυβα, στο εσωτερικό των οποίων υπάρχουν τα κανάλια ροής, με διάταξη σε μορφή πλέγματος, μέσα από τα οποία διοχετεύονται τα αντιδρώντα στα ηλεκτρόδια και εξέρχονται τα προϊόντα. Για την διασφάλιση της στεγανότητας της διάταξης της κυψελίδας και την αποφυγή διαρροών, το MEA αρχικά περιβάλλεται από μια μορφή πολυεστέρα. Η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας, η οποία κυμαίνεται από $30-90^\circ\text{C}$, ρυθμίζεται με έναν ηλεκτρικό θερμαντήρα, που είναι ενσωματωμένος στο κέντρο της εξωτερικής επιφάνειας των διπολικών δίσκων.

3.6 Σύστημα ανάλυσης

3.6.1 Αέριος χρωματογράφος

Για την ανάλυση των συστατικών χρησιμοποιήθηκε χρησιμοποιήθηκε χρωματογράφος τύπου Shimadzu (GC-14B) TCD/FID, εφοδιασμένος με στήλη Porapak-N 1/8.

3.6.1.1 Αρχή λειτουργίας χρωματογράφου

Ο αέριος χρωματογράφος λειτουργεί σύμφωνα με τις βασικές αρχές της χρωματογραφίας η οποία είναι μια φυσικοχημική μέθοδος διαχωρισμού ουσιών και με την οποία οι ουσίες που πρόκειται να διαχωριστούν κατανέμονται μεταξύ δυο φάσεων. Μια από τις φάσεις αυτές είναι ακίνητη (πληρωτικό υλικό της στήλης) και έχει αυξημένες προσροφητικές ικανότητες, ενώ η άλλη είναι κινητή και πάντα αέρια (φέρων αέριο και προς ανάλυση δείγμα). Η τεχνική της χρωματογραφίας στηρίζεται στη σχετική κίνηση των παραπάνω φάσεων και ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος στηρίζεται, κυρίως, στις διαφορετικές προσροφητικές ικανότητές τους πάνω στη στερεή και ακίνητη φάση. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται διακρίνονται στους α) ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και στους β) ανιχνευτές ιονίζουσας φλόγας (FID). Τα βασικά τμήματα του TCD αέριου χρωματογράφου είναι α) ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD), β) οι χρωματογραφικές στήλες και γ) το φέρον αέριο (συνήθως He).

3.6.2 Σύστημα αναλυτών αερίων

Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από τρεις αναλυτές τύπου Hartman & Braun (Caldos 17, Uras 14, Magnos 16). Για τη βαθμονόμηση τους εισάγεται πρότυπο μίγμα αερίων γνωστής σύστασης στην είσοδο του αναλυτή και έτσι εισάγεται στη συσκευή το πρότυπο ποσοστό με βάση το οποίο υπολογίζονται στη συνέχεια όλα τα ποσοστά του συγκεκριμένου στοιχείου. Μπορούν να χαρακτηριστούν ιδανικά εργαλεία για την παρακολούθηση μεταβολών σε συγκεντρώσεις αερίων που παίρνουν μέρος σε χημικές αντιδράσεις και παρέχουν υψηλή ακρίβεια και γρήγορη απόκριση σε μεταβολές συστάσεων. Επίσης, οι αναλυτές αυτοί είναι πολύ χρήσιμοι στη βαθμονόμηση άλλων πιο σύνθετων οργάνων, όπως είναι ο χρωματογράφος αερίων.

3.6.3 Φασματογράφος μάζας

Η φασματομετρία μάζας είναι μία ευαίσθητη τεχνική για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό χημικών ενώσεων. Βασίζεται στον διαχωρισμό των μαζών φορτισμένων σωματιδίων, κυρίως των κατιόντων με την βοήθεια κατάλληλης διάταξης. Ο ιονισμός των μορίων γίνεται με διάφορες τεχνικές, με συννηθέστερες τις α) ηλεκτρονιακή πρόσκρουση με ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια σε ηλεκτρικό πεδίο, β) φωτοϊονισμός, με την βοήθεια φωτός στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και γ) χημικός ιονισμός, μέσω κρούσεως με άλλα ιόντα. Ο προσδιορισμός της μοριακής μάζας διευκολύνεται από της λήψη του κατιόντος της χημικής ένωσης (μητρικό ιόν), που προϋποθέτει την

επιβιωσιμότητα του συγκεκριμένου κατιόντος. Επιπλέον, σε περιπτώσεις ανάλυσης χημικών ενώσεων με ίδιο μοριακό βάρος ή ισομερών, η διάσπαση του αρχικού μητρικού ιόντος σε ιόντα μικρότερης μάζας, δίνει πληροφορίες για την δομή των χημικών ενώσεων. Ο φασματογράφος μάζας αποτελείται από τα ακόλουθα βασικά τμήματα: α) περιοχή ιονισμού β) το φίλτρο μαζών και γ) τον ανιχνευτή ιόντων. Η περιοχή ιονισμού είναι ο χώρος στον οποίο ένα μέρος του δείγματος (στις περισσότερες τεχνικές ιονισμού απαιτείται να βρίσκεται στην αέρια φάση) ιονίζεται και τα παραγόμενα ιόντα οδηγούνται στο φίλτρο μαζών. Ο σκοπός του φίλτρου μαζών είναι ο διαχωρισμός των ιόντων σύμφωνα με την μοριακή τους μάζα και την επιλογή των ιόντων με μάζα σε συγκεκριμένη περιοχή (με εύρος συνήθως 1 amu, διακριτική ικανότητα 1 amu) τα οποία συνεχίζουν την πορεία τους στον ανιχνευτή ιόντων. Ο ανιχνευτής συλλαμβάνει τα προσπίπτοντα ιόντα, ενισχύει το λαμβανόμενο ασθενές σήμα και το οδηγεί στην κεντρική συσκευή ελέγχου και μέτρησης.

3.7 Σύστημα ηλεκτροχημικών μετρήσεων

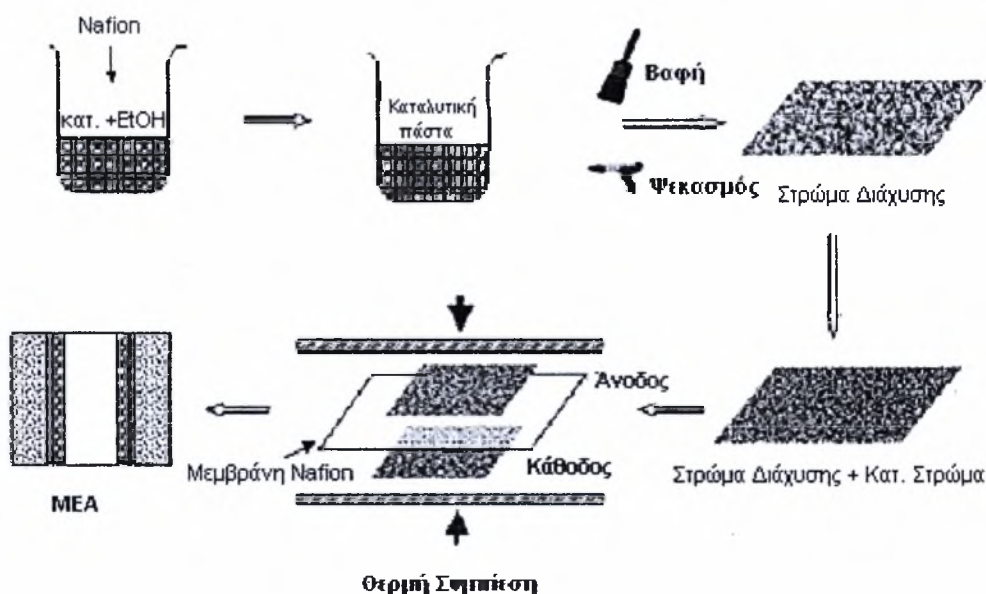
Κατά τη διεξαγωγή ηλεκτροχημικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ο ηλεκτροχημικός σταθμός τύπου AMEL της σειράς 5000, αποτελεί ένα ολοκληρωμένο ηλεκτροχημικό μετρητικό σύστημα, ικανό να πληρήσει όλες τις ανάγκες για απλές ή σύνθετες μετρήσεις σε πολλά πεδία της έρευνας. Χρησιμοποιείται στη διάβρωση, στη μέτρηση δυναμικού, στην πολαρογραφία, στη χημική ποσοτική ανάλυση, σε μετρήσεις αντίστασης κλπ. Επικοινωνεί με Η/Υ μέσω των πρωτοκόλλων: α) σειριακή θύρα RS-232C και β) παράλληλη θύρα IEEE-488 [1]. Η επικοινωνία με σειριακή θύρα προτιμάται εκτενώς, εξαιτίας της απλότητάς της, του χαμηλού κόστους και της διαθεσιμότητας σχεδόν σε κάθε PC. Η παράλληλη θύρα IEEE-488 επιτρέπει υψηλότερες ταχύτητες μεταφοράς δεδομένων, αλλά μειονεκτεί λόγω του ότι απαιτεί περιορισμένο μήκος καλωδίου επικοινωνίας με το PC.

3.8 Πειραματικές τεχνικές

3.8.1 Κατασκευή του MEA

Η διάταξη ηλεκτροδίου/μεμβράνης MEA (Membrane Electrode Assembly) αποτελεί το βασικό τμήμα μιας κυψελίδας καυσίμου. Υπάρχουν δύο τρόποι προετοιμασίας της διάταξης. Η συμβατική μέθοδος κατασκευής ηλεκτροδίων, Σχήμα 3-3 και η μέθοδος μεταφοράς ηλεκτροδίων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-4. Στη δεύτερη μέθοδο πραγματοποιείται αρχικά προ-κατεργασία της μεμβράνης Nafion®-115, υποβάλλοντάς την σε βρασμό, διαδοχικά σε 3-5% H₂O₂, απιονισμένο νερό, 0.5 mol/L H₂SO₄ και πάλι σε απιονισμένο νερό. Η διάρκεια κάθε βήματος προεργασίας της μεμβράνης είναι 1h [2]. Η

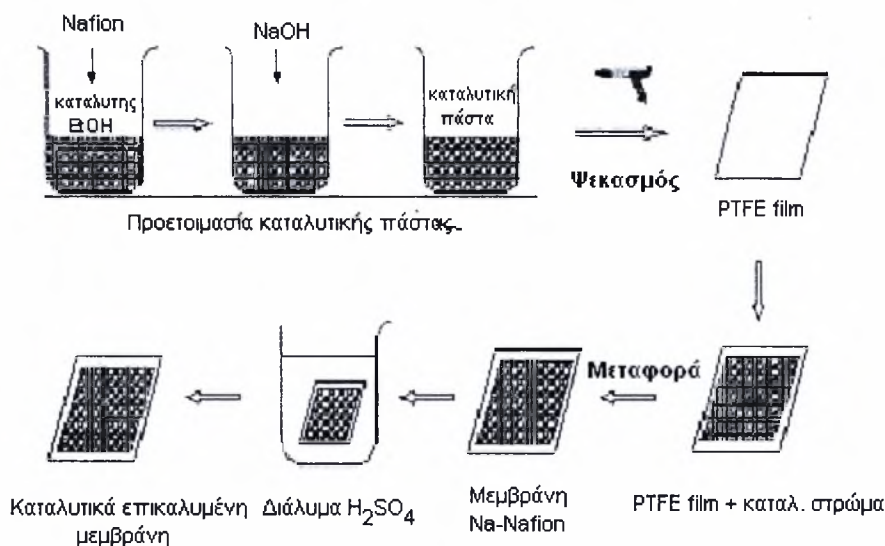
μεμβράνη H^+ -Nafion[®]-115 που προκύπτει μετατρέπεται στη μορφή Na^+ -Nafion[®]-115 επιβάλλοντας μέτριο βρασμό με υδατικό διάλυμα NaOH 0.5 mol/L, στη συνέχεια με απιονισμένο νερό και ξανά με απιονισμένο νερό, 1h για κάθε βήμα. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου περιλαμβάνει το βασικό καταλύτη Pt, στη μορφή Pt/C, ενώ το ηλεκτρόδιο της καθόδου τον εμπορικό ηλεκτρο-καταλύτη Pt (της εταιρείας Johnson Matthey Co.). Το υγρό διάλυμα καταλύτη παρασκευάζεται αναμειγνύοντας τον καταλύτη αρχικά με νερό και στη συνέχεια με αιθανόλη. Στο μίγμα που προκύπτει προστίθεται διάλυμα 5% Nafion[®], δημιουργώντας ομοιόμορφα διεσπαρμένο καταλυτικό υλικό. Το ευδιάλυτο συστατικό Nafion[®] μετατρέπεται στη μορφή Na^+ με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος NaOH . Η αναλογία βάρους του καθαρού καταλύτη, του Nafion[®] και του NaOH είναι 85:15:15 για την άνοδο και 90:10:10 για την κάθοδο. Στη συνέχεια το μίγμα υποβάλλεται σε συνεχή μηχανική ανάδευση σε υπερηχητικό λουτρό για 10 min, τουλάχιστον. Κατάλληλη ποσότητα καταλυτικού υλικού ψεκάζεται ομοιόμορφα με ένα πιστολέτο ψεκασμού σε ορισμένη επιφάνεια Teflon, ώστε το φορτίο (loading) των μετάλλων να είναι 3.0 mg/cm² περίπου για τη άνοδο και την κάθοδο [3].



Σχήμα 3-3 Συμβατική μέθοδος κατασκευής ηλεκτροδίων.

Το MEA παρασκευάζεται μεταφέροντας την καταλυτική επίστρωση από την επιφάνεια του Teflon στη μεμβράνη τύπου Na^+ -Nafion[®]-115. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται προθέρμανση της μεμβράνης στους 160-200°C για 1h, ώστε να απομακρυνθεί το νερό και συμπίεση υπό θέρμανση στους 160-200°C και πίεση 100 kPa για 1.5 min ακόμη. Το MEA τοποθετείται σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol/L H_2SO_4 για δύο ώρες ώστε να επανέλθει πλήρως

στην προηγούμενη πρωτονιωμένη μορφή H^+ και στη συνέχεια ξεπλένεται με απιονισμένο νερό για 1h σε λουτρό νερού στους $80^{\circ}C$. Τέλος, παρεμβάλλεται μεταξύ δύο στρωμάτων διάχυσης $2 \times 2 \text{ cm}^2$ και αυτή η σύνθεση ενσωματώνεται στην κυψελίδα [4].



Σχήμα 3-4 Μέθοδος μεταφοράς ηλεκτροδίων.

3.8.2 Προετοιμασία καταλυτών

Η διαδικασία της προετοιμασίας καταλυτών (catalyst preparation) περιλαμβάνει την σύνθεση καταλύτη λευκόχρυσου (Pt) υποστηριζόμενου από άνθρακα, Pt/C, καθώς και των διμεταλλικών καταλυτών PtSn/C, σε διάφορες αναλογίες ατόμων Pt/Sn. Οι προωθητές (precursors) που χρησιμοποιούνται είναι τα αντίστοιχα χλωρίδια των Pt και Sn.

Αναλυτικότερα, οι μεταλλικοί προωθητές διαλύονται σε υδατικό διάλυμα αιθυλικής γλυκόλης, στο οποίο η περιεκτικότητα του νερού είναι 10% κ.ο. Στο διάλυμα που προκύπτει, ρυθμίζεται η τιμή του pH στο 12 και η θερμοκρασία στους $130^{\circ}C$, και διατηρείται σταθερό για 2h ώστε η αναγωγή των μετάλλων να είναι ικανοποιητική. Στη συνέχεια, προστίθεται σε μικροποσότητες ο διεσπαρμένος άνθρακας. Μετά από διάστημα 4 h, το μίγμα φιλτράρεται και υφίσταται αφύγρανση σε φούρνο κενού, στη θερμοκρασία των $60^{\circ}C$ και για χρονικό διάστημα 12h. Η σύσταση του λευκόχρυσου για κάθε ανοδικό ηλεκτρο-καταλύτη είναι 20% κ.β. Οι διμεταλλικοί καταλύτες έχουν γενικό τύπο Pt_xSn_y/C ,

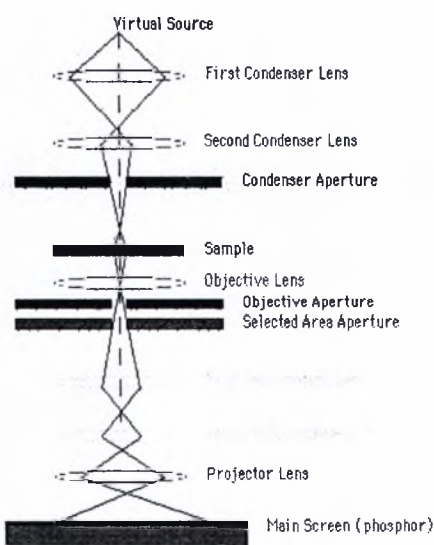
3.9 Μέθοδοι φυσικού χαρακτηρισμού υλικών

3.9.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία αποτελεί μια μέθοδο χαρακτηρισμού υλικών, σύμφωνα με την οποία λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με την τοπογραφία της επιφάνειας, τη μορφολογία, τη σύσταση και τη δομή του δείγματος. Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια είναι επιστημονικά όργανα που χρησιμοποιούν υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια για την παρατήρηση αντικειμένων σε πολύ μικρή κλίμακα. Η αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου περιλαμβάνει τα παρακάτω βασικά βήματα:

- Τη δημιουργία μιας δέσμης που επιταχύνεται προς το δείγμα με τη βοήθεια ενός θετικού δυναμικού
- Τη δημιουργία μιας λεπτής μονοχρωματικής δέσμης ηλεκτρονίων με τη βοήθεια μεταλλικών φραγμάτων και μαγνητικών φακών
- Την εστίαση της δέσμης πάνω στο δείγμα με τη βοήθεια μαγνητικών φακών
- Την αλληλεπίδραση της δέσμης με το δείγμα

Αυτές οι αλληλεπιδράσεις ανιχνεύονται και μεταμορφώνονται σε εικόνα. Πιο αναλυτικά, όταν σε κάποιο υλικό προσπέσει δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, εκπέμπονται ηλεκτρόνια και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.



Σχήμα 3-5 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης [13].

Η εκπομπή αυτή μπορεί να γίνει, είτε από την κάτω επιφάνεια του δείγματος, διαπερνώντας το υλικό, είτε από την πάνω, οπότε τα ηλεκτρόνια δεν το διασχίζουν. Στην

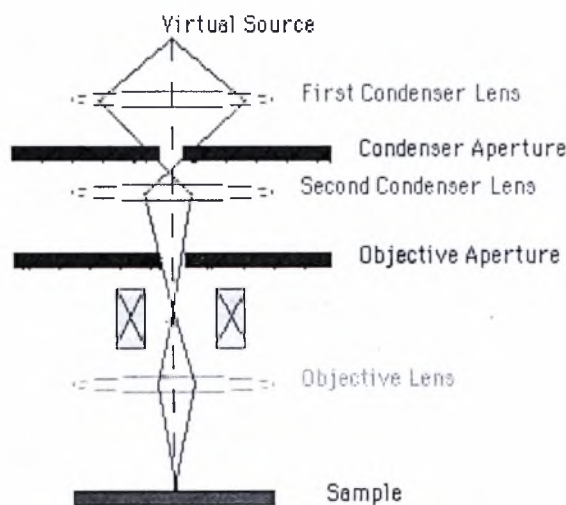
Electron Microscope, TEM), όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-5, ενώ στη δεύτερη, του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM).

Διαμέσου του συστήματος μεγέθυνσης επιτυγχάνεται η τελική μεγέθυνση, που μπορεί να φτάσει και το 1.5 εκατομμύριο φορές (Zoom: 1.5×10^6). Η εστιακή απόσταση των φακών ρυθμίζεται κάθε φορά, τοποθετώντας ή αφαιρώντας τα διαφράγματα. Η περίθλαση του ηλεκτρονίου είναι δυνατή λόγω της κυματικής του συμπεριφοράς και ακολουθεί το νόμο του Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad [3-1]$$

όπου θ είναι η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης πάνω στην οικογένεια των παραλλήλων ατομικών επιπέδων απόστασης d και ονομάζεται γωνία Bragg.

Στη δεύτερη περίπτωση, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) είναι μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της μορφολογίας των υλικών με αρκετά υψηλή ανάλυση ($\sim 6\text{nm}$). Η αρχή λειτουργίας της στηρίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων από μια επιφάνεια, όταν αυτή σαρώνεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας (10–20 KeV). Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Αναλυτικότερα, όταν σε ένα υλικό προσπέσει δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας, ένα μέρος τους, αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του υλικού και υφίστανται ανελαστική σκέδαση.



Σχήμα 3-6 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης [13].

Τα σωματίδια αυτά, χάνουν ένα μέρος της αρχικής τους ενέργειας, ιονίζοντας ταυτόχρονα τα άτομα, και απελευθερώνονται κάποια ηλεκτρόνια, τα οποία ονομάζονται δευτερογενή

ηλεκτρόνια. Επίσης, ηλεκτρόνια που σκεδάστηκαν ανελαστικά, αλλά έχουν ακόμα αρκετά μεγάλη ενέργεια μπορεί να εκπεμφθούν πάνω από το δείγμα και αποτελούν τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, που είναι πολύ λιγότερα από τα δευτερογενή.

Η ανάλυση SEM χρησιμοποιεί τα οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, για να συνθέσει την εικόνα της επιφάνειας του δείγματος. Η τάση λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης κυμαίνεται από 2-50 kV. Η ηλεκτρονική δέσμη σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Τα παραγόμενα από την αλληλεπίδραση οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια συλλέγονται από δύο ανιχνευτές, που βρίσκονται κοντά στο δείγμα.

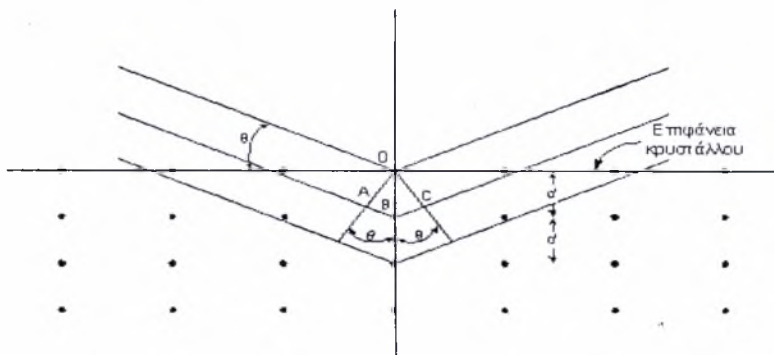
Η διακριτική ικανότητα της ανάλυσης SEM είναι μικρότερη από της TEM, αλλά το βάθος πεδίου είναι πολύ μεγαλύτερο. Έτσι, η SEM τεχνική είναι κατάλληλη για μικρές μεγεθύνσεις.

3.9.2 Περίθλαση ακτίνων X

Η τεχνική περίθλασης των ακτίνων X (X-Ray Diffraction ή XRD) χρησιμοποιεί το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X από ένα κρυσταλλικό υλικό, επιτυγχάνοντας την ταυτοποίηση του υλικού, τον προσδιορισμό των κρυσταλλογραφικών του χαρακτηριστικών και την εκτίμηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του (στην περίπτωση πολυκρυσταλλικού υλικού). Η ακρίβεια της μεθόδου εξαρτάται από τη διάταξη στην οποία υλοποιείται και τις ρυθμίσεις του μετρητικού συστήματος. Αναλυτικότερα, είναι γνωστό ότι ο κρύσταλλος, ο οποίος ενεργεί ως φυσικό φράγμα, είναι μια τρισδιάστατη πλεγματική διάταξη ομοίων ατόμων και αποτελείται από άπειρες ομάδες παραλλήλων και ισαπεχόντων δικτυωτών επιπέδων (hkl). Τα ακτινογραφήματα περίθλασης των ακτίνων X είναι δυνατόν να ερμηνευτούν με τη βοήθεια του νόμου του Bragg. Για την περιγραφή του νόμου, θεωρούνται τρία δικτυωτά επίπεδα της ομάδας (hkl) με χαρακτηριστική ισαπόσταση d (Å) και μια προσπίπτουσα μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X μήκους κύματος λ (Å), η οποία σχηματίζει γωνία θ με αυτά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-7.

Καθώς η δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια του κρυστάλλου, σκεδάζεται κατά τη διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης, σχηματίζοντας γωνία θ με το επίπεδο και της ανακλώμενης δέσμης, η οποία σχηματίζει την ίδια γωνία θ . Εφόσον σε έναν κρύσταλλο υπάρχουν άπειρα παράλληλα ισαπέχοντα επίπεδα, η ύπαρξη της εξερχόμενης δέσμης από

την πλεγματική διάταξη προϋποθέτει την ενισχυτική συμβολή όλων των ανακλώμενων δεσμών.

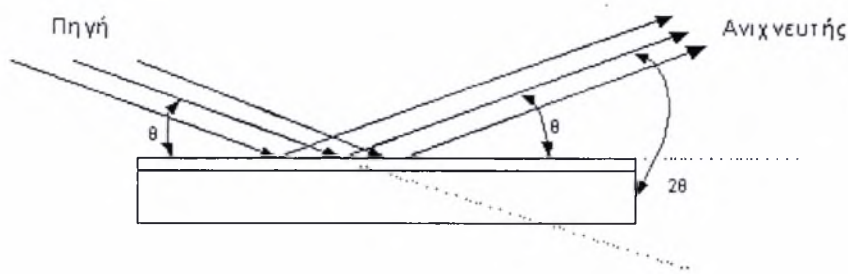


Σχήμα 3-7 Περίθλαση από σειρά παραλλήλων δικτυωτών επιπέδων.

Συνεπώς, είναι αναγκαίο, οι ανακλώμενες από δύο γειτονικά επίπεδα, δέσμες να έχουν διαφορά πορείας ίση με ακέραιο αριθμό μηκών κύματος. Από τη συμβολή τους προκύπτει η εξίσωση του Bragg, η οποία παρουσιάστηκε στην παραπάνω τεχνική ανάλυσης TEM, σχετικά με περίθλαση του ηλεκτρονίου.

Η τάξη της ανάκλασης καθορίζεται από την παράμετρο n ($n=1,2,3,\dots$), ενώ οι γωνίες 2θ μεταξύ ανακλώμενων και προσπίπτουσας δέσμης καθορίζονται από τις σταθερές της κυψελίδας. Οι εντάσεις των ανακλώμενων δεσμών καθορίζονται από τη σκεδαστική ικανότητα των ατόμων και τη θέση τους στην κυψελίδα. Έτσι, κάθε κρυσταλλική, πολυκρυσταλλική ή άμορφη φάση που περιέχεται σε ένα μίγμα χημικών ενώσεων, παράγει ένα διάγραμμα περίθλασης $I-2\theta$, που την χαρακτηρίζει μονοσήμαντα.

Η διάταξη που χρησιμοποιείται για τη μελέτη των κρυσταλλικών ουσιών σε μορφή σκόνης, λεπτών και υπέρλεπτων υμενίων είναι το περιθλασίμετρο. Τα κύρια στοιχεία ενός τυπικού περιθλασίμετρου είναι το γωνιόμετρο, η λυχνία ακτίνων Χ, το κάτοπτρο, ο χώρος ανάρτησης των δειγμάτων, τα διαφράγματα και ο ανιχνευτής. Το δείγμα τοποθετείται στο χώρο ανάρτησης των δειγμάτων, ώστε ο άξονας του περιθλασίμετρου να εφάπτεται συνεχώς στην επιφάνειά του. Για τη λήψη των ανακλάσεων των διαφόρων κρυσταλλικών επιπέδων, το δείγμα στρέφεται γύρω από τον άξονα του περιθλασίμετρου κατά τις αντίστοιχες γωνίες Bragg γράφοντας κύκλο θ . Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σύμφωνα με τη γεωμετρία Bragg-Brentano, Σχήμα 3-8,, όπου με τη βοήθεια του ανιχνευτή, λαμβάνεται ένα ακτινογράφημα $I-2\theta$, το οποίο χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της φάσης του κρυστάλλου. Από το νόμο του Bragg υπολογίζεται η ισαπόσταση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων.

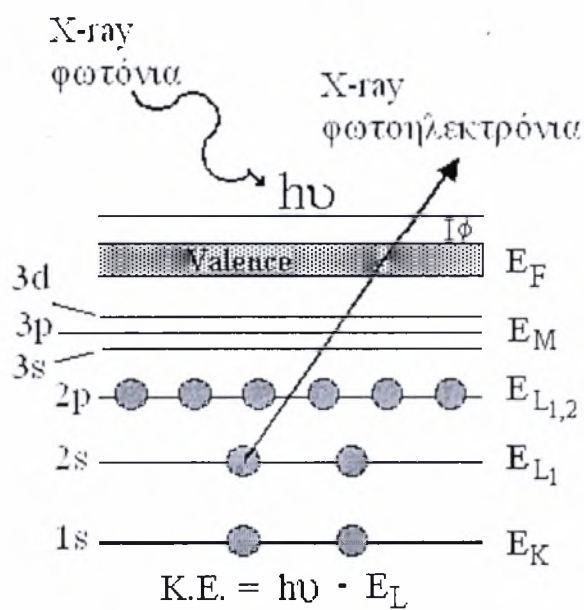


Σχήμα 3-8 Γεωμετρία μέτρησης Bragg-Brentano.

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιείται με τη βοήθεια της τεχνικής XRD, ανάλυση της δομής (προσδιορισμός των διαστάσεων των σωματιδίων) και της σύνθεσης των καταλυτικών δειγμάτων.

3.9.3 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες -X

Η Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες -X (XPS) αποτελεί μια από τις βασικές, μη καταστρεπτικές τεχνικές επιφανειακής ανάλυσης στερεών σε περιβάλλον υπερύψηλου κενού (<10⁻⁸ mbar). Η τεχνική αυτή βασίζεται στην ενεργειακή ανάλυση των ηλεκτρονίων, που εξάγονται κυρίως από εσωτερικές ηλεκτρονιακές στάθμες των ατόμων του στερεού, όταν αυτό εκτίθεται σε ακτίνες -X συγκεκριμένης ενέργειας (XPS). Η ακριβής κινητική ενέργεια των κορυφών στο φάσμα των εξερχόμενων ηλεκτρονίων είναι χαρακτηριστική του είδους των ατόμων (ποιοτική ανάλυση), αλλά και του χημικού περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκονται τα άτομα αυτά (χημικές μετατοπίσεις).



Σχήμα 3-9 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων [5].

Ο αριθμός των ηλεκτρονίων σε κάθε χαρακτηριστική ενέργεια είναι ανάλογος της συγκέντρωσης των συγκεκριμένων ατόμων στην περιοχή ανάλυσης (ποσοτική ανάλυση). Στη φασματοσκοπία Auger ανιχνεύονται και καταγράφονται ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια ηλεκτρόνια από μεταπτώσεις Auger, τα οποία δημιουργούνται όταν μία στερεή επιφάνεια ακτινοβοληθεί με δέσμη ηλεκτρονίων (ενέργειες $10^3 - 10^5$ eV). Όπως και στη φασματοσκοπία XPS, έτσι και η κινητική ενέργεια μιας μετάπτωσης Auger είναι δυνατόν να μεταβάλλεται με το χημικό περιβάλλον του στοιχείου. Οι χημικές μετατοπίσεις μας πληροφορούν για τον τύπο των χημικών δεσμών καθώς και για τη μεταφορά φορτίου. Η φασματοσκοπία αυτή, εξαιτίας του μικρού εύρους της δέσμης ηλεκτρονίων (~ 1 mm) και σε συνδυασμό με το κανόνη ιοντοβολής Ag^+ , παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης σε βάθος (depth profiling).

Ως παράδειγμα φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας θεωρείται ένα δείγμα αερίου νέου (άτομα Ne). Το δείγμα ακτινοβολείται με ακτίνες $-X$ ορισμένης συχνότητας, αρκετά υψηλής για την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου $1s$ από το άτομο του νέου. Γι' αυτή την απόσπαση χρησιμοποιείται μόνο ένα μέρος της ενέργειας, $h\nu$, του φωτονίου των ακτίνων $-X$ (Το μέρος αυτό της ενέργειας είναι η ενέργεια ιοντισμού, E_L , για το ηλεκτρόνιο $1s$). Η υπόλοιπη ενέργεια εμφανίζεται ως κινητική ($K.E.$), του αποσπασμένου ηλεκτρονίου. Βάσει του νόμου της διατήρησης της ενέργειας, μπορούμε να γράψουμε:

$$K.E. = h\nu - E_L \quad [3-2]$$

Επειδή το $h\nu$ είναι σταθερό, η $K.E.$ θα εξαρτάται γραμμικά από την ενέργεια ιοντισμού E_L . Εξετάζοντας τα ηλεκτρόνια που αποσπώνται από το νέο, υπολογίζεται ότι έχουν κινητικές ενέργειες οι οποίες σχετίζονται με τις ενέργειες ιοντισμού από όλα τα πιθανά τροχιακά ($1s$, $2s$ και $2p$) του ατόμου Ne. Σαρώνοντας τις διάφορες κινητικές ενέργειες ηλεκτρονίων που έχουν αποσπαστεί, λαμβάνεται ένα φάσμα με κορυφές που αντιστοιχούν στα τρία κατειλημμένα τροχιακά $1s$, $2s$ και $2p$. Αυτές οι ενέργειες ιοντισμού είναι περίπου ίσες με τις θετικές τιμές των ενεργειών των τροχιακών και έτσι το φάσμα αυτό παρέχει άμεση πειραματική επαλήθευση των ξεχωριστών επιπέδων ενέργειας που συνδέονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου.

Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- [1]. *Electrochemical Computerized System*. Technical and Programming Manual of SYSTEM 5000, Milano, IT: Amel Instruments.
- [2]. Argyropoulos, P., K. Scott, Taama, W., *One-dimensional thermal model for direct methanol fuel cell stacks: Part I. Model development*. Journal of Power Sources, 1999. **79**(2): p. 169-183.
- [3]. Song, S., et al., *Direct methanol fuel cells: The effect of electrode fabrication procedure on MEAs structural properties and cell performance*. Journal of Power Sources, 2005. **145**(2): p. 495-501.
- [4]. Wei, Z., et al., *Influence of electrode structure on the performance of a direct methanol fuel cell*. Journal of Power Sources, 2002. **106**(1-2): p. 364-369.
- [5]. Φυτιλή, Μ., Μιχαλάκη, Μ., *Διπλωματική εργασία με τίτλο: Κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC χαμηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας με τροφοδοσία υδρογόνου.*, in *Τμήμα Μηχ/γων Μηχ/κών*,. 2006, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας: Βόλος.

Κεφάλαιο 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΤΥΠΟΥ Pt_xM_y/C -Nafion-Pt/C

W. Zhou, S. Song, Q. Xin, S. Kontou, K. Poulitanis, P. Tsiakaras, «Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells», Solid State Ionics, vol. 175, pp. 797-803, 2004

W. Zhou, S. Song, Q. Xin, K. Poulitanis, S. Kontou, P. Tsiakaras, «Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells» Journal of Power Sources, vol. 131, pp. 217-223, 2004

4.1 Εισαγωγή

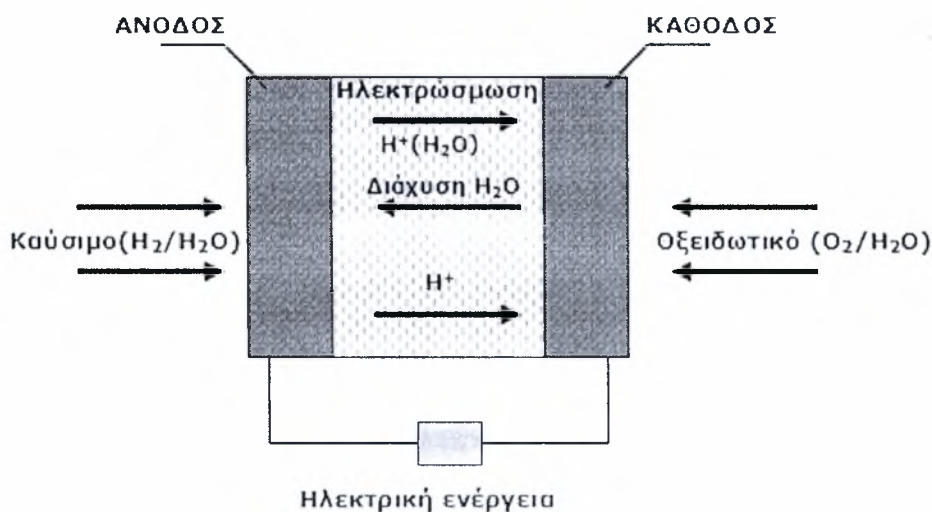
Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται και αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν σχετικά με το φυσικό χαρακτηρισμό των ηλεκτροκαταλυτών και τη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου τύπου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC) απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης, για καταλύτες ανόδου της μορφής Pt_xM_y/C ($M=Sn, Ru, Pd, W$) και κάθοδο από Pt/C, σε διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας. Αρχικά, πραγματοποιείται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση που αφορά στη διαπερατότητα των μορίων του νερού και της αιθανόλης λόγω διάχυσης, αλλά και λόγω ηλεκτρο-όσμωσης, κατά τη λειτουργία της κυψελίδας. Κατόπιν, παρατίθενται οι αναλύσεις των διαφόρων τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των καταλυτών (XRD, TEM), σχετικά με τη δομή και τη μορφολογία τους. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διαπερατότητα της αιθανόλης διαμέσω της πολυμερικής μεμβράνης (ethanol crossover), μέσω διαγραμμάτων ρυθμού διαπερατότητας/συγκέντρωσης καυσίμου και θερμοκρασίας. Τέλος, παρουσιάζονται τα λειτουργικά χαρακτηριστικά (τάση-πυκνότητα ισχύος) της ηλεκτροχημικής διάταξης όταν χρησιμοποιούνται διμεταλλικοί ηλεκτροκαταλύτες ανόδου PtSn/C, σε διαφορετικές αναλογίες ατόμων Pt/Sn και θερμοκρασίες, καθώς και οι καταλύτες PtRu, PtPd και PtW σε φορέα C.

4.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

4.2.1 Διαπερατότητα νερού

Ο συνηθέστερος τύπος μεμβράνης που χρησιμοποιείται στις κυψελίδες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αλκοολών (DAFCs) είναι οι μεμβράνες τύπου Nafion[®], που παίζουν

το ρόλο του ηλεκτρολύτη για τη μεταφορά των πρωτονίων από την άνοδο στην κάθοδο. Η μεμβράνη άγει τα ιόντα H^+ παρουσία νερού και η αγωγιμότητά της ελαττώνεται όσο μειώνεται το ποσοστό της υγρασίας της. Κατά την τροφοδοσία της ανόδου με υδατικό διάλυμα αιθανόλης τα ιόντα του υδρογόνου διαπερνούν τη μεμβράνη και μεταφέρονται στην κάθοδο, όπου αντιδρούν με το οξυγόνο προς το σχηματισμό νερού. Ένα μέρος του νερού που παράγεται στην κάθοδο επιστρέφει στην άνοδο με διάχυση. Ακόμη, καθώς τα πρωτόνια κινούνται προς την κάθοδο λόγω της διαφοράς δυναμικού, παρασύρουν αρκετά μόρια νερού και διαπερνούν τη μεμβράνη με τη μορφή ενυδατωμένων πρωτονίων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ηλεκτρόσμωση. Ως *συντελεστής της ηλεκτροοσμωτικής δύναμης* ορίζεται ο αριθμός των μορίων νερού που μεταφέρονται από την άνοδο στην κάθοδο, ανά πρωτόνιο. Η μεταφορά του νερού διαμέσου της μεμβράνης κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου είναι ένας συνδυασμός διάχυσης και ηλεκτρόσμωσης [1]. Στο παρακάτω Σχήμα 4-1 παρουσιάζεται η μεταφορά του νερού διαμέσου της μεμβράνης σε κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.



Σχήμα 4-1 Μεταφορά νερού σε κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης .

Οι Choi et al. [2] μέτρησαν τη ροή του νερού που αποβάλλεται στην άνοδο και την κάθοδο, σε διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος και προσδιόρισαν τον καθαρό συντελεστή της ηλεκτροοσμωτικής δύναμης συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4-1. Από τα ίδια πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε ότι σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος η ενυδάτωση της μεμβράνης επιτυγχάνεται κυρίως μέσω της καθόδου. Αυτό αλλάζει, καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος και γίνεται πιο σημαντική η συνεισφορά της ανόδου. Ο συντελεστής της ηλεκτροοσμωτικής δύναμης που υπολογίστηκε, μειώνεται απότομα με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και γίνεται

σχεδόν σταθερός για τιμές υψηλότερες των 200 mA/cm². Οι Meier et al. [3] περιέγραψαν τη μεταφορά του H₂O διαμέσου της μεμβράνης, λόγω της διαφοράς του χημικού δυναμικού. Στο μοντέλο που ανέπτυξαν για τη ροή του νερού διαμέσου της μεμβράνης λαμβάνεται υπόψη η μικροδομή της.

Πίνακας 4-1 Καθαρός συντελεστής ηλεκτρο-οσμωτικής δύναμης [2].

Πυκνότητα ρεύματος (mA cm ⁻²)	Καθαρός συντελεστής ηλεκτρο-οσμωτικής δύναμης
60	0.55
120	0.41
200	0.30
260	0.32
320	0.31
400	0.31

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι για μια μεμβράνη με αρκετά μεγάλο πάχος, η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος περιορίζεται από ωμικές απώλειες στη μεμβράνη, ενώ για μια πιο λεπτή μεμβράνη περιορίζεται από φαινόμενα μεταφοράς μάζας στην κάθοδο, που οφείλονται στην παρουσία του νερού σε υγρή μορφή. Στο πρώτο μέρος των πειραματικών μετρήσεων που αφορούν στη μελέτη της διαπερατότητας του νερού διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης, τα μόρια του νερού μεταφέρονται από την άνοδο στην κάθοδο λόγω της διάχυσης, που οφείλεται στη διαφορά συγκέντρωσης ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο. Η διάχυση περιγράφεται από το νόμο του Fick:

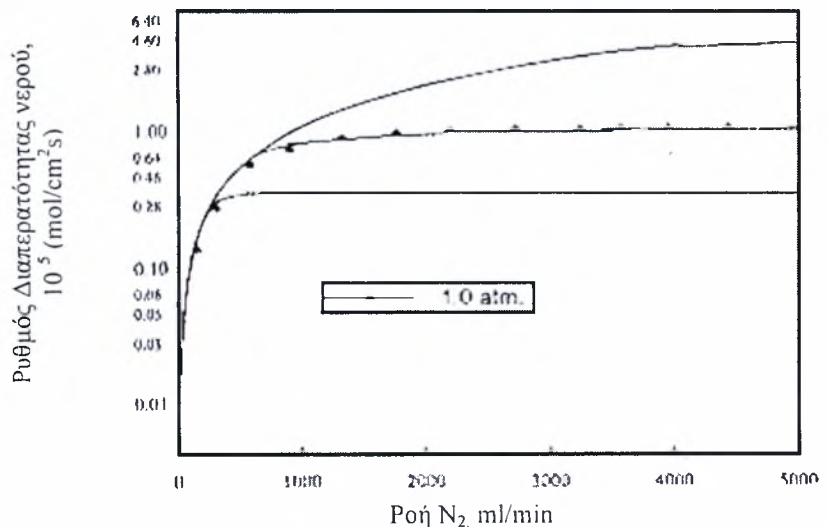
$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

[4-1]

όπου D ο συντελεστής διάχυσης και ΔC η διαφορά συγκέντρωσης ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο. Η μικροδομή της μεμβράνης παίζει σημαντικό ρόλο στη μεταφορά του νερού, αφού αυτή λαμβάνει χώρα στους υδρόφιλους πόρους της μεμβράνης οι οποίοι περιβάλλονται από τον υδρόφοβο βασικό σκελετό (backbone) του πολυμερούς, σχηματίζοντας έτσι μια σπογγώδη δομή. Σύμφωνα με τους Eikerling [4] και Baragan [5], η μεταφορά του νερού από την άνοδο προς την κάθοδο προκαλείται από μια ροή η οποία περιγράφεται από το νόμο του Darcy, λόγω διαφοράς πίεσης στο εσωτερικό της μεμβράνης. Οι Okada et al. [6] επανεξέτασαν όλα τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης Nafion[®] που ευνοούν τη μεταφορά του νερού. Βρέθηκε ότι ο συντελεστής μεταφοράς του

H₂O καθορίζεται από δύο παράγοντες: α) την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων και των διπόλων του νερού και β) την επίδραση που οφείλεται στο μέγεθος των κατιόντων. Το μέγεθος του ιόντος σε σχέση με τη διάμετρο του καναλιού επιδρά άμεσα στην ηλεκτρική αγωγιμότητα και στη μεταφορά του νερού. Τα υδρόφιλα κατιόντα μπορούν να καταλάβουν ένα σημαντικό μέρος της μεμβράνης, γεγονός που συνοδεύεται από μείωση της αντίστασης της μεμβράνης. Στη συνέχεια συσχέτισαν το συντελεστή διάχυσης του νερού D_{H_2O} με την περιεκτικότητα της μεμβράνης σε νερό και την αγωγιμότητά της. Από τη συσχέτιση αυτή προέκυψε μια σχέση ανάμεσα στις παραμέτρους που δείχνει ότι τα ιόντα και το νερό κινούνται στους ίδιους υδρόφιλους τομείς της μεμβράνης, ανεξάρτητα με το εάν τα μόρια του νερού διαχέονται ή μεταφέρονται λόγω της ηλεκτροοσμωσης. Η υψηλή αγωγιμότητα της μεμβράνης συνδέεται με τη μεγάλη περιεκτικότητα σε νερό στους υδρόφιλους τομείς της.

Οι Motupally et al. [1] μελέτησαν πειραματικά και παράλληλα ανέπτυξαν ένα μοντέλο για τη διαπερατότητα του νερού διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης Nafion και τα αποτελέσματά τους σχετικά με το ρυθμό διαπερατότητας του νερού συναρτήσει της ροής του φέροντος αερίου στην κάθοδο φαίνονται στο Σχήμα 4-2.



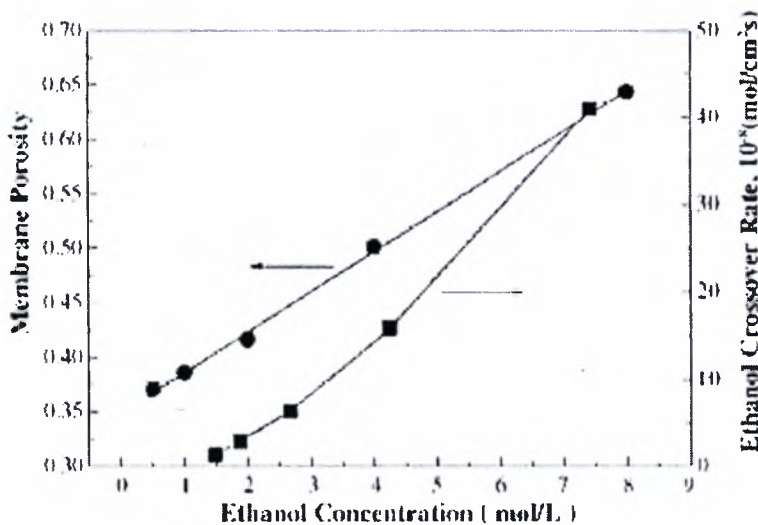
Σχήμα 4-2 Πειραματικά και υπολογιστικά αποτελέσματα για το ρυθμό διαπερατότητας του νερού συναρτήσει της ροής του αερίου στην κάθοδο [1].

Με συνεχείς γραμμές απεικονίζονται τα θεωρητικά αποτελέσματα για το ρυθμό διαπερατότητας του νερού, ενώ τα σύμβολα αντιστοιχούν στα πειραματικά αποτελέσματα. Γίνεται φανερό ότι καθώς αυξάνεται η ροή του φέροντος αερίου (N₂) η καμπύλη που

αναπαριστά το ρυθμό διαπερατότητας του νερού αυξάνεται και στη συνέχεια αποκτά σταθερή τιμή (μπαίνει σε «plateau», όταν η ροή $> 1000 \text{ ml min}^{-1}$).

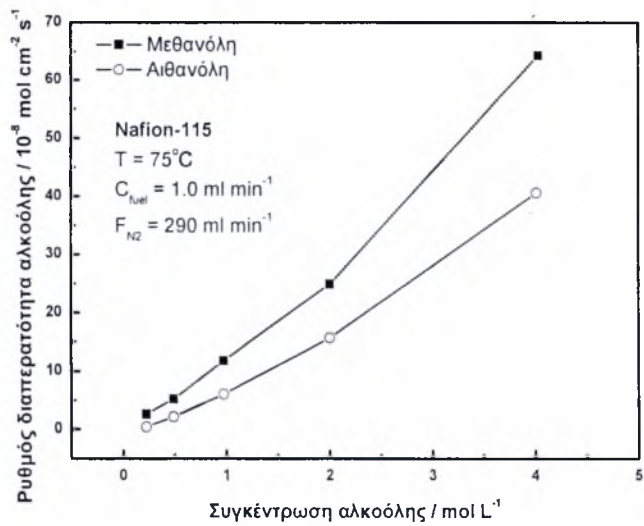
4.2.2 Διαπερατότητα αιθανόλης

Οι Tsiakaras et al. [7] μελέτησαν το ρυθμό της διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης Nafion®-115 χρησιμοποιώντας υδατικά διαλύματα αιθανόλης διαφορετικής συγκέντρωσης, σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Βρέθηκε ότι η μεμβράνη διογκώνεται περισσότερο με αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης και ότι ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσής της στο υδατικό διάλυμα και με αύξηση της θερμοκρασίας, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 4-3. Ακόμη βρέθηκε ότι η διαπερατότητα της αιθανόλης έχει αρνητική επίδραση στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Open Circuit Voltage ή OCV) και ότι η απόδοση της κυψελίδας αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, παρά το γεγονός ότι ταυτόχρονα αυξάνεται και η διαπερατότητα της αιθανόλης.



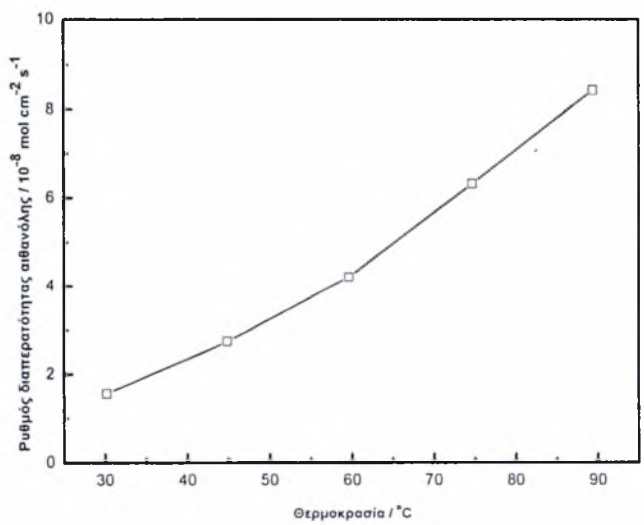
Σχήμα 4-3 Το πορώδες της μεμβράνης και ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης στους 75°C για διαφορετικές συγκεντρώσεις αιθανόλης [7].

Στη συνέχεια μέτρησαν και σύγκριναν τους ρυθμούς διαπερατότητας της μεθανόλης και της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης Nafion®-115 [8]. Βρέθηκε ότι ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης είναι μικρότερος από αυτόν της μεθανόλης, Σχήμα 4-4. Επιπλέον, βρέθηκε ότι η αιθανόλη παρουσιάζει λιγότερο αρνητική επίδραση στην απόδοση της καθόδου, λόγω της μικρότερης διαπερατότητάς της και λόγω της πιο αργής κινητικής της ηλεκτροχημικής οξειδωσής της στο ηλεκτρόδιο Pt/C της καθόδου.



Σχήμα 4-4 Επίδραση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος της μεθανόλης και της αιθανόλης στη διαπερατότητά τους διαμέσου της μεμβράνης Nafion®-115 στους 75°C. Ροή υδατικών διαλυμάτων: 1.0ml min⁻¹, P_{N2} = 2 atm, F_{N2} = 290 mL/min [8].

Σημειώνεται ότι, η ύπαρξη του φαινομένου σύζευξης που παρατηρείται μεταξύ των μορίων αιθανόλης και νερού δεν επιτρέπει την ανεξάρτητη μεταφορά των δύο ουσιών διαμέσω της μεμβράνης, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της μεθανόλης, όπου τα μόριά τους (μεθανόλης και νερού) έχουν παρόμοιο μέγεθος [9]. Έτσι, διαπιστώνεται ταυτόχρονη μεταφορά της αιθανόλης και του νερού κατά μήκος του ηλεκτρολύτη, η οποία ενισχύεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του καυσίμου.



Σχήμα 4-5 Μεταβολή του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Στο Σχήμα 4-5 απεικονίζεται η μεταβολή του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Εξετάζεται ένα θερμοκρασιακό εύρος που κυμαίνεται

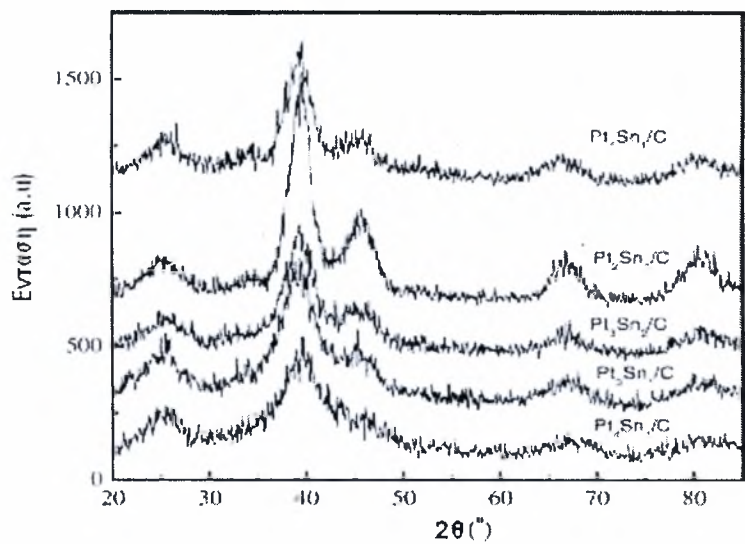
μεταξύ 30-90°C, στο οποίο διαπιστώνεται αύξηση στο ρυθμό διαπερατότητας του καυσίμου. Η αύξηση του ρυθμού αυτού είναι γραμμική συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Οι Elliot et al. [10] μελέτησαν τη μικροσκοπική και τη μακροσκοπική διόγκωση της μεμβράνης Nafion® σε υδατικά διαλύματα αιθανόλης διαφορετικής συγκέντρωσης και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μικροσκοπική διόγκωση της μεμβράνης μειώθηκε με αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης, ενώ αντίθετα η μακροσκοπική διόγκωση αυξήθηκε και παρουσίασε μέγιστο για υδατικό διάλυμα που περιείχε 75% αιθανόλη και 25% νερό.

4.3 Χαρακτηρισμός ηλεκτροκαταλυτών

Ο φυσικός χαρακτηρισμός των καταλυτών πραγματοποιήθηκε μέσω των τεχνικών περίθλασης ακτίνων X (XRD) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM), (βλέπε Κεφάλαιο 3°), αναλύοντας τη δομή (προσδιορισμός των διαστάσεων των σωματιδίων) και τη σύνθεση των υλικών, ενώ παράλληλα συγκρίθηκαν τα μεταξύ τους αποτελέσματα. Έτσι, μέσω της XRD ανάλυσης ελήφθησαν τα διαθλασιγραφήματα για τους διάφορους τύπους του ανοδικού ηλεκτρο-καταλύτη, PtSn/C, τα οποία παρατίθενται στο Σχήμα 4-6. Συγκεκριμένα, εξετάστηκε ο PtSn/C, για διαφορετικούς λόγους ατόμων Pt/Sn, που αντιστοιχούν σε ποσοστιαία σύσταση κασσίτερου 20%, 25%, 33.33%, 40% και 50%.

Η κορυφή διάθλασης που εμφανίζεται στο σημείο με γωνία 2θ, μεταξύ 20° και 25° και παρατηρήθηκε σε όλα τα καταλυτικά δείγματα, οφείλεται στο (002) επίπεδο της εξαγωνικής δομής του Vulcan XC-72R άνθρακα. Οι κορυφές στα σημεία 39°, 46°, 68° και 81° οφείλονται στα (111), (200), (220) και (311) επίπεδα του λευκόχρυσου (Pt), αντίστοιχα, τα οποία αποτελούν τυπικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής επιφάνειας του Pt στην κυβική (fcc) δομή. Όπως διαπιστώθηκε, δεν εμφανίζονται ευδιάκριτες κορυφές για τον κασσίτερο (Sn) κατά την ανάλυση όλων των καταλυτικών δειγμάτων PtSn, επιβεβαιώνοντας την κρυσταλλική δομή (fcc) του λευκόχρυσου (Pt). Οι κορυφές διάθλασης του (220) επιπέδου του Pt χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους σωματιδίου. Αναλυτικότερα, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη του κασσιτέρου (Sn) στον καταλύτη Pt/C είχε σαν αποτέλεσμα τη μετατόπιση των γωνιών 2θ προς την αριστερή πλευρά του φάσματος, λαμβάνοντας μικρότερες τιμές με την αύξηση του περιεχόμενου Sn στον καταλύτη.



Σχήμα 4-6 Διαθλασιγραφήματα της XRD ανάλυσης για τους διάφορους λόγους Pt/Sn των καταλυτών PtSn/C.

Η απουσία των κορυφών του κασσιτέρου (Sn) στα φάσματα των καταλυτών PtSn καθώς και η μετατόπιση των γωνιών 2θ οφείλονται στο σχηματισμό κράματος και στην αλληλεπίδραση μεταξύ Pt και Sn [11]. Στον Πίνακα 4-2, παρατίθενται το μέσο μέγεθος των σωματιδίων, καθώς και η πλεγματική παράμετρος (lattice parameter) των ηλεκτροκαταλυτών, όπως ελήφθησαν από τις αναλύσεις με τις τεχνικές XRD και TEM.

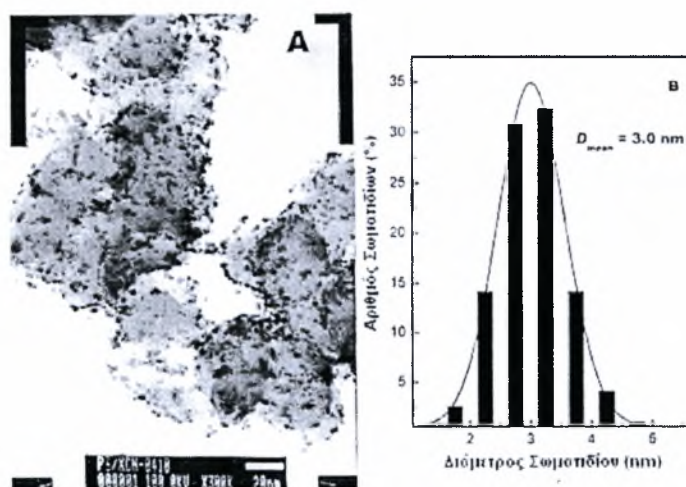
Πίνακας 4-2 Αποτελέσματα των αναλύσεων XRD και TEM για διάφορους τύπους καταλυτών.

Καταλύτης	Μέσο μέγεθος σωματιδίου (nm)		Παράμετρος πλέγματος (Å)
	TEM	XRD	
Pt/C	2.7	2.6	3.9156
PtSn/C			
1:1	2.3	2.1	3.9873
3:2	2.2	1.9	3.9735
2:1	3.0	2.6	3.9562
3:1	2.2	1.9	3.9530
4:1	2.3	1.9	3.9383

Εξετάζοντας, συνολικά, τα αποτελέσματα από την ανάλυση XRD διαπιστώθηκαν προφανείς διαφορές μεταξύ των διμεταλλικών καταλυτών και του Pt/C όσον αφορά στο μέγεθος σωματιδίων του μετάλλου και στις τιμές της πλεγματικής παραμέτρου. Αναλυτικότερα, σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του

καταλύτη Pt/C είναι 2.6 nm και αποτελεί την υψηλότερη τιμή αν συγκριθεί με τους διμεταλλικούς PtSn/C. Σημειώνεται ότι οι καταλύτες Pt₃Sn₂/C, Pt₃Sn₁/C και Pt₄Sn₁/C εμφανίζουν τη μικρότερη διάμετρο σωματιδίου, 1.9 nm, όπως υπολογίστηκε από το (220) επίπεδο. Αντίθετα, η προσθήκη του μετάλλου Sn στο Pt/C, μεγαλώνει τις τιμές των πλεγματικών παραμέτρων, οι οποίες αυξάνονται καθώς μεγαλώνει η περιεκτικότητά του στον καταλύτη. Έτσι, η παράμετρος πλέγματος του Pt/C υπολογίστηκε 3.9156 Å, ενώ, ενδεικτικά, η παράμετρος του Pt₁Sn₁/C είναι 3.9873 Å, γεγονός που δείχνει την αλληλεπίδραση μεταξύ Pt και Sn. Από την ανάλυση TEM διαπιστώθηκε μεγάλη ομοιομορφία των σωματιδίων σε όλα τα καταλυτικά δείγματα.

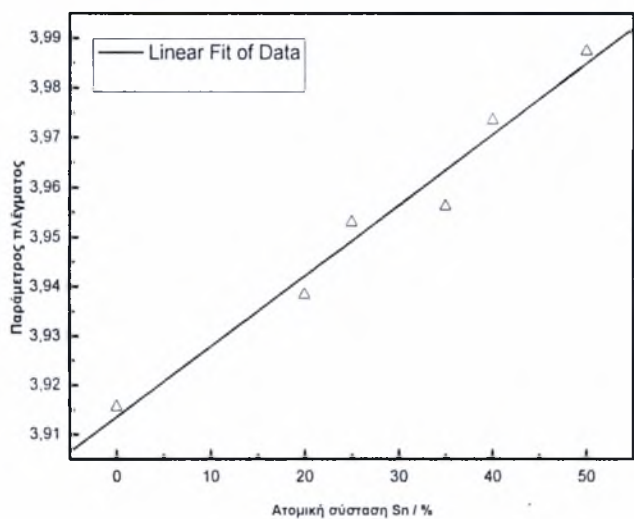
Στο Σχήμα 4-7 απεικονίζεται, ενδεικτικά, το τυπικό μικρογράφημα TEM για τον καταλύτη Pt₂Sn₁/C, όπως ελήφθησε από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης JOEL καθώς και η αντίστοιχη κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων του. Από το μικρογράφημα διακρίνονται οι περιοχές του καταλύτη PtSn (μαύρες κουκίδες), από τις οποίες διαπιστώνεται το νανοσκοπικό μέγεθος των σωματιδίων του. Τα περισσότερα σωματίδια έχουν σφαιρικό σχήμα, ενώ δεν παρατηρούνται συσσωματώματα. Επιπλέον, διακρίνονται ανοιχτόχρωμες περιοχές, οι οποίες αποτελούν τις περιοχές του φορέα του καταλύτη (Vulcan XC-72R άνθρακας).



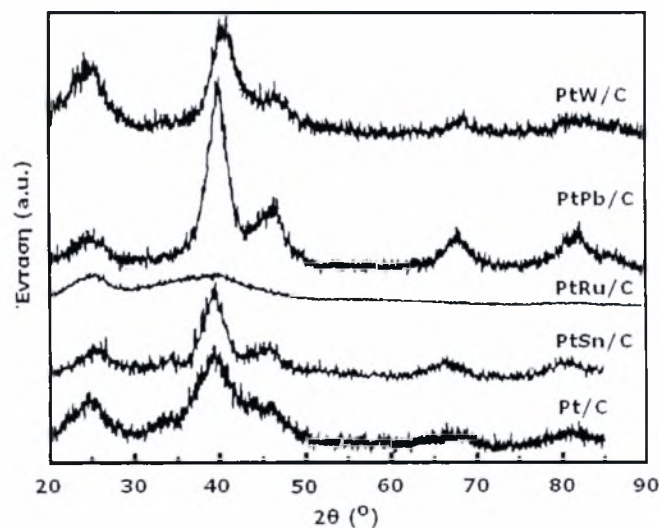
Σχήμα 4-7 Μικρογράφημα της TEM ανάλυσης (Α) και ιστόγραμμα της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων (Β) για τον καταλύτη Pt₂Sn₁/C.

Από το ιστόγραμμα προκύπτει η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων του καταλύτη Pt₂Sn₁/C. Συγκεκριμένα, το μέγεθος της πλειοψηφίας των μεταλλικών σωματιδίων είναι μικρότερο από 6 nm, ενώ το μέσο μέγεθος κυμαίνεται μεταξύ 2.5 και 3.5 nm, ακολουθώντας κανονική κατανομή. Τα νανοσωματίδια, λοιπόν, του δείγματος εμφανίζουν

μια ομογενή διασπορά, με παρόμοιο μέγεθος. Όπως διαπιστώθηκε τα αποτελέσματα από την ανάλυση TEM βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα αντίστοιχα της XRD. Οι αναλύσεις αυτές έδειξαν ότι οι εξεταζόμενοι καταλύτες έχουν παρόμοιο μέσο μέγεθος σωματιδίων με ομογενή διασπορά, επιδεικνύοντας την καταλληλότητα της μεθόδου για την παρασκευή ηλεκτρο-καταλυτών νανοσκοπικού μεγέθους με υψηλή περιεκτικότητα μετάλλου. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το Σχήμα 4-8, το οποίο συσχετίζει την παράμετρο πλέγματος με την ατομική σύσταση του κασσιτέρου (Sn) σε διάφορους καταλύτες PtSn/C. Συγκεκριμένα, παρατηρείται αύξηση της τιμής της παραμέτρου του κρυσταλλικού Pt, καθώς αυξάνεται το περιεχόμενο του Sn.



Σχήμα 4-8 Μεταβολή της πλεγματικής παραμέτρου σε σχέση με την ατομική σύσταση του Sn στους διάφορους καταλύτες PtSn/C.



Σχήμα 4-9 Διαθλασιγραφήματα της XRD ανάλυσης για τους διάφορους καταλύτες.

Στο Σχήμα 4-9 παρουσιάζονται μέσω της ανάλυσης XRD τα διαθλασιγραφήματα για τους διάφορους ανοδικούς καταλύτες (PtRu – PtW- PtPd - PtSn), σε φορέα άνθρακα. Η κορυφή διάθλασης που εμφανίζεται στο σημείο με γωνία 25° και παρατηρήθηκε σε όλα τα καταλυτικά δείγματα, οφείλεται στο (002) επίπεδο της εξαγωνικής δομής του Vulcan XC-72R άνθρακα. Οι κορυφές στα σημεία 39°, 46°, 68° και 81° οφείλονται στα (111), (200), (220) και (311) επίπεδα του λευκόχρυσου (Pt), αντίστοιχα, τα οποία αποτελούν τυπικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής επιφάνειας του Pt στην κυβική (fcc) δομή.

Στον Πίνακα 4-3 παρατίθενται το μέσο μέγεθος των σωματιδίων, καθώς και η πλεγματική παράμετρος των ηλεκτροκαταλυτών, όπως ελήφθησαν από τις αναλύσεις με τις τεχνικές XRD και TEM.

Πίνακας 4-3 Αποτελέσματα των αναλύσεων XRD και TEM για διάφορους τύπους καταλυτών.

Καταλύτης	Μέσο μέγεθος σωματιδίου (nm)		Παράμετρος πλέγματος (Å)
	TEM	XRD	
Pt/C	2.7	2.6	3.9156
Pt ₁ Ru ₁ /C	1.9	1.8	3.9156
Pt ₁ Pd ₁ /C	3.0	2.8	3.8830
Pt ₁ W ₁ /C	3.5	3.3	3.9064
Pt ₁ Sn ₁ /C	2.3	2.1	3.9223
Pt/C	2.7	2.6	3.9873
Pt ₁ Ru ₁ /C	1.9	1.8	3.8830

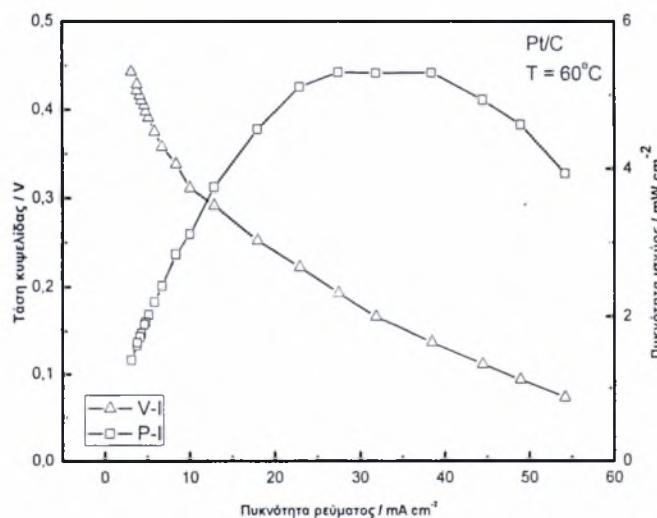
4.4 Λειτουργία κυψελίδας καυσίμου PEM

Στην παράγραφο αυτή εξετάζονται οι αποδόσεις του ηλεκτροχημικού στοιχείου τύπου PEM για διαφορετικά δείγματα καταλυτών ανόδου. Συγκεκριμένα, εξετάζονται τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, η οποία τροφοδοτείται απευθείας με αιθανόλη, εφαρμόζοντας ως άνοδο το διμεταλλικό καταλύτη PtSn/C, σε διαφορετικές αναλογίες ατόμων Pt/Sn καθώς και τον Pt/C, σε δύο θερμοκρασίες λειτουργίας. Σημειώνεται ότι η μοναδική μεταβλητή της διεργασίας είναι ο καταλύτης ανόδου, ενώ άλλοι παράμετροι, όπως το ηλεκτρόδιο της καθόδου, ο ηλεκτρολύτης και η προετοιμασία του MEA είναι προκαθορισμένοι. Επομένως, οι αποδόσεις του κελιού με

τους διαφορετικούς τύπους ανοδικού ηλεκτροδίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να συγκριθούν οι ενεργότητες των καταλυτών. Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της κυψελίδας αποδίδονται μέσω διαγραμμάτων τάσης-πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος-πυκνότητας ρεύματος. Εξετάζονται οι αποδόσεις της κυψελίδας για πέντε διαφορετικές αναλογίες ατόμων (λευκοχρύσου : κασσιτέρου) του PtSn/C και σε θερμοκρασίες λειτουργίας 60°C και 90°C. Αναλυτικότερα, μελετώνται οι ηλεκτροκαταλύτες Pt₁Sn₁/C, Pt₃Sn₂/C, Pt₂Sn₁/C, Pt₃Sn₁/C και Pt₄Sn₁/C. Επιπλέον, παρουσιάζεται η περίπτωση όπου χρησιμοποιείται ο Pt/C ως καταλύτης ανόδου για την ολοκληρωμένη σύγκριση των αποτελεσμάτων.

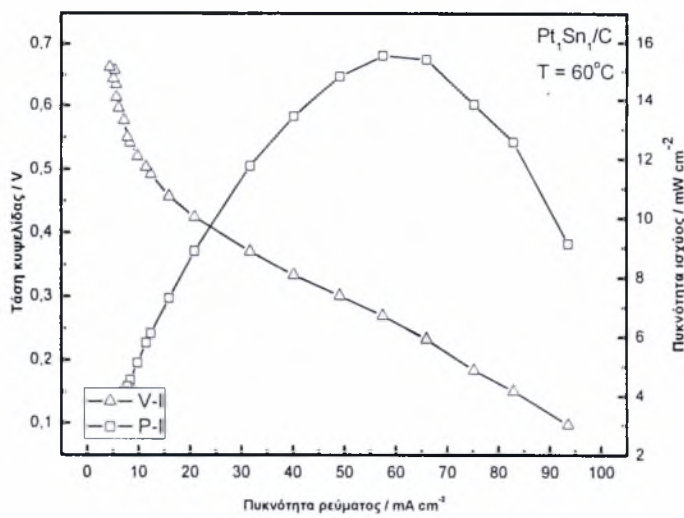
4.5.1 Λειτουργία κυψελίδας στους 60°C

Αρχικά, εξετάζεται η περίπτωση στην οποία η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης είναι 60°C. Τα αντίστοιχα διαγράμματα τάσης/πυκνότητας ρεύματος, πυκνότητας ισχύος/πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος/ατομικής συγκέντρωσης Sn παρατίθενται στα Σχήματα 4-10 έως 4-16. Στην πρώτη περίπτωση μελετάται η συμπεριφορά της κυψελίδας όταν ο ηλεκτροκαταλύτης ανόδου είναι ο Pt σε φορέα άνθρακα.

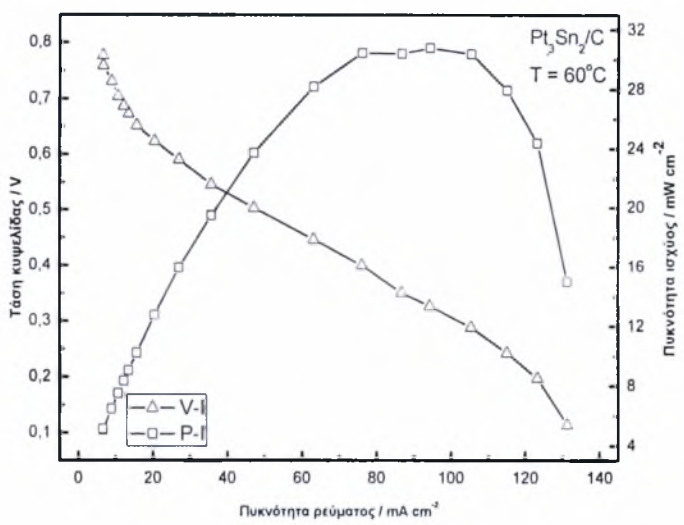


Σχήμα 4-10 Χαρακτηριστικές λειτουργίας της κυψελίδας με καταλύτη Pt/C, στους 60°C.

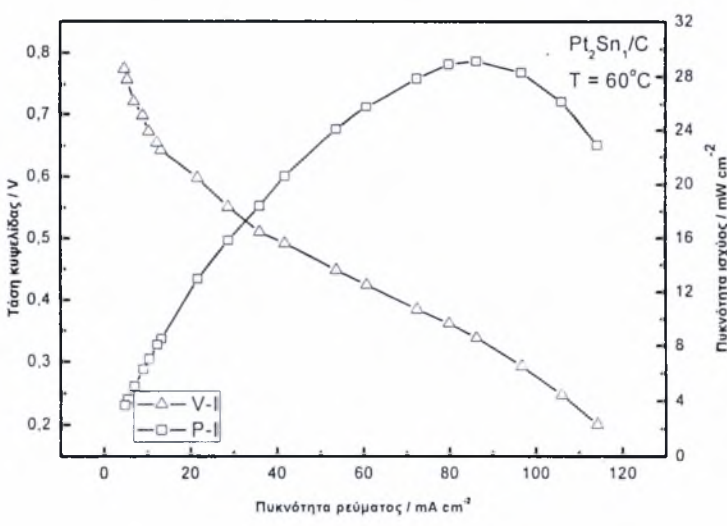
Παρόμοια συμπεριφορά των καμπυλών παρατηρείται και στις ακόλουθες περιπτώσεις, για τις διαφορετικές συστάσεις Sn και για θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας 60°C.



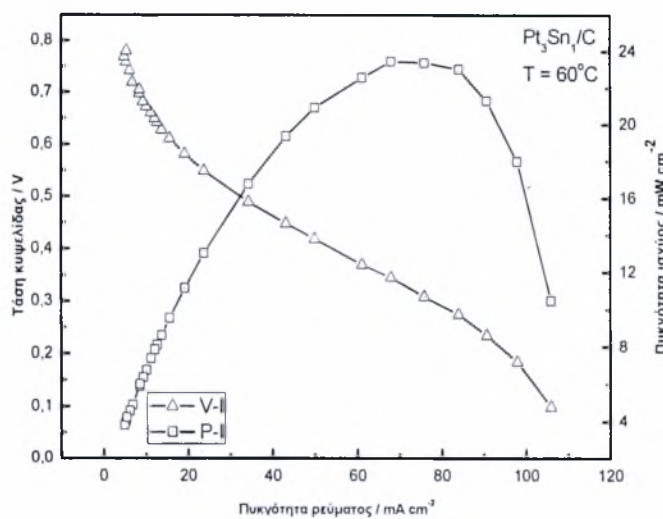
Σχήμα 4-11 Χαρακτηριστικές λειτουργίας της κυψελίδας με καταλύτη Pt₁Sn₁/C, στους 60°C.



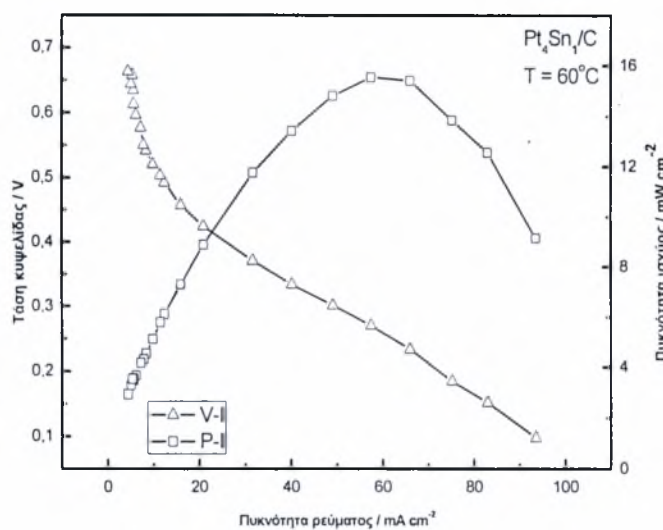
Σχήμα 4-12 Χαρακτηριστικές λειτουργίας της κυψελίδας με καταλύτη Pt₃Sn₂/C, στους 60°C.



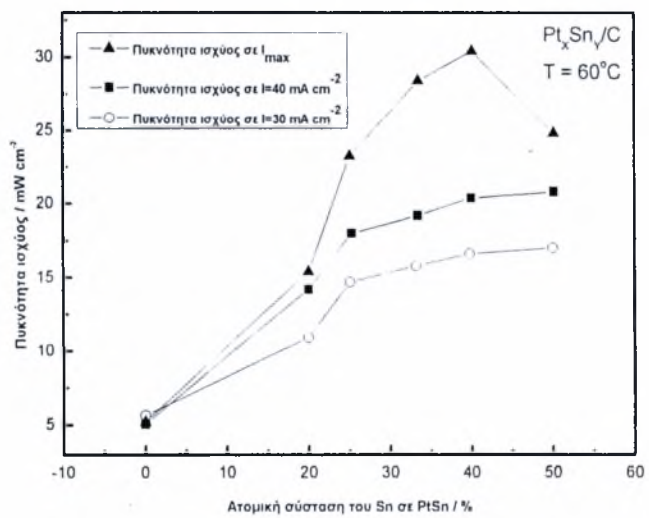
Σχήμα 4-13 Χαρακτηριστικές λειτουργίας της κυψελίδας με καταλύτη Pt₂Sn₁/C, στους 60°C.



Σχήμα 4-14 Χαρακτηριστικές λειτουργίες της κυψελίδας με καταλύτη $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C}$, στους 60°C .



Σχήμα 4-15 Χαρακτηριστικές λειτουργίες της κυψελίδας με καταλύτη $\text{Pt}_4\text{Sn}_1/\text{C}$, στους 60°C .



Σχήμα 4-16 Σύγκριση της παραγόμενης ισχύος για διάφορες τιμές πυκνότητας ρεύματος και για διαφορετικούς λόγους Pt/Sn του καταλύτη PtSn/C , στους 60°C .

Επιπρόσθετα, παρατίθεται ο συγκεντρωτικός Πίνακας 4-3 με τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της κυψελίδας καυσίμου, για τους διάφορους τύπους των ηλεκτροκαταλυτών PtSn/C. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι τάσεις ανοικτού κυκλώματος, οι τάσεις εξόδου σε πυκνότητες ρεύματος 30 και 40 mA/cm², οι αντίστοιχες πυκνότητες ισχύος και η μέγιστη πυκνότητα ισχύος με τις αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος.

Πίνακας 4-3 Χαρακτηριστικά κυψελίδας για διάφορους καταλύτες Pt_xSn_y/C, στους 60°C.

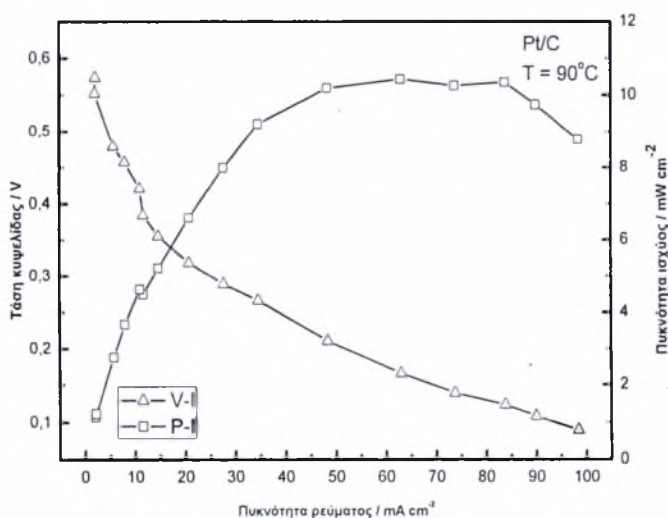
Καταλύτης	OCV (mV)	I = 30 (mA cm ⁻²)		I = 40 (mA cm ⁻²)		P _{max} (mW/cm ²)	I @ P _{max}
		V _{oper} (mV)	P (mW cm ⁻²)	V _{oper} (mV)	P (mW cm ⁻²)		
Pt/C	440	181	6.65	130	5.08	5.2	38.4
Pt ₁ Sn ₁ /C	790	617	17.64	552	20.90	25.0	65.93
Pt ₃ Sn ₂ /C	778	577	17.50	535	20.31	30.3	94.4
Pt ₂ Sn ₁ /C	770	556	16.45	500	19.56	28.5	85.8
Pt ₃ Sn ₁ /C	750	528	15.62	474	18.08	23.0	75.6
Pt ₄ Sn ₁ /C	650	387	11.98	344	13.12	15.2	65.6

Σύμφωνα με τα παραπάνω στη θερμοκρασία των 60°C, οι τάσεις της κυψελίδας αυξάνει αν αναφέρονται σε πυκνότητα ρεύματος χαμηλότερη από 40 mA/cm² αυξάνονται προοδευτικά, καθώς αυξάνει η σύσταση του Sn στον καταλύτη. Στην περίπτωση του καταλύτη ανόδου Pt/C, η τάση ανοικτού κυκλώματος είναι πολύ χαμηλή στα 440 mV και αποκλίνει αρκετά από την πρότυπη ηλεκτρεγερτική δύναμη, 1145 mV. Η μεγάλη αυτή διαφορά αποδίδεται κυρίως στη χαμηλή καταλυτική ενεργότητα της ανόδου, καθώς και στην έντονη διαπερατότητα της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης (ethanol crossover). Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος της κυψελίδας είναι 5.2 mW/cm² για πυκνότητα ρεύματος 38.4 mA/cm². Όταν χρησιμοποιείται στην άνοδο ο καταλύτης Pt₄Sn₁, η κυψελίδα παρουσιάζει αισθητά βελτιωμένη απόδοση σε σύγκριση με τον Pt. Η τιμή της τάσης ανοικτού κυκλώματος αυξάνεται από 440 mV στα 650 mV (Pt₄Sn₁), ενώ σημαντική αύξηση εμφανίζει και η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που πλησιάζει την τιμή των 15.2 mW/cm² (Pt₄Sn₁), για πυκνότητα ρεύματος 65.6 mA/cm² από 5.2 mW/cm². Αξίζει να σημειωθεί ότι η φόρτωση Pt στο ανοδικό ηλεκτρόδιο είναι 2.0 mg/cm² στην περίπτωση του καταλύτη Pt/C, ενώ μειώνεται στην τιμή των 1.33 mg/cm², όταν χρησιμοποιείται ο Pt₄Sn₁/C, ο οποίος έχει συνολικό φορτίο φόρτωση μετάλλου 1.5 mg(Pt+Sn)/cm². Η απόδοση της κυψελίδας

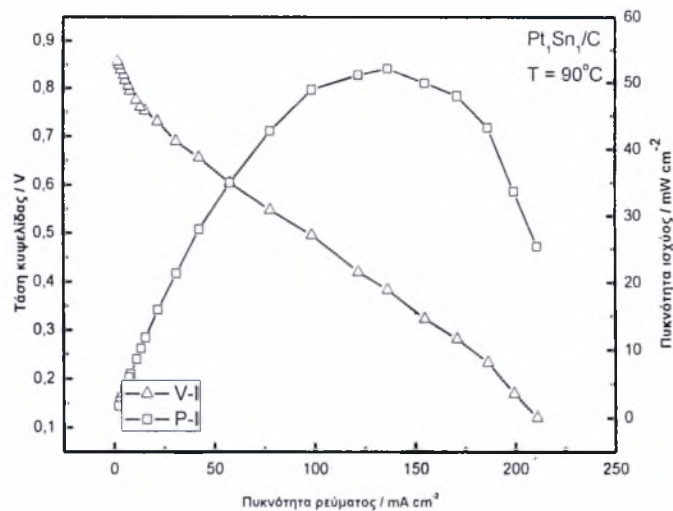
παρουσιάζει επιπρόσθετη βελτίωση, καθώς αυξάνεται η ατομική σύσταση του Sn στον καταλύτη από 20% (Pt_4Sn_1) σε 25% (Pt_3Sn_1). Η τάση ανοικτού κυκλώματος αυξάνεται κατά 100 mV, ενώ η μέγιστη πυκνότητα ισχύος είναι 23.0 mW/cm^2 για πυκνότητα ρεύματος 75.6 mA/cm^2 . Καθώς συνεχίζει να αυξάνεται σταδιακά η περιεκτικότητα του Sn, παρατηρείται ανύψωση των τιμών τόσο της τάσης ανοικτού κυκλώματος όσο και της μέγιστης πυκνότητας ισχύος, αν και οι διαφορές μεταξύ των Pt_2Sn_1 , Pt_3Sn_2 και Pt_1Sn_1 δεν είναι τόσο εμφανής όσο μεταξύ των Pt_3Sn_1 , Pt_4Sn_1 και Pt. Ωστόσο, στη θερμοκρασία των 60°C , η λειτουργία της κυψελίδας με ηλεκτροκαταλύτη ανόδου Pt_3Sn_2 , εμφανίζει την υψηλότερη μέγιστη πυκνότητα ισχύος (30.3 mW/cm^2 στα 94.4 mA/cm^2), ενώ με τη χρήση του Pt_1Sn_1 , παρουσιάζει καλύτερες αποδόσεις σε περιοχές χαμηλής πυκνότητας ρεύματος. Όπως διαπιστώνεται, η πυκνότητα ισχύος στα 30 mA/cm^2 και 40 mA/cm^2 λαμβάνει μεγάλες τιμές, καθώς αυξάνει η ατομική σύσταση του Sn, και με βάση τη μέγιστη πυκνότητα ισχύος, καταλληλότερος ηλεκτροκαταλύτης αποδεικνύεται ο Pt_3Sn_2 , στη θερμοκρασία λειτουργίας των 60°C .

4.5.2 Λειτουργία κυψελίδας στους 90°C

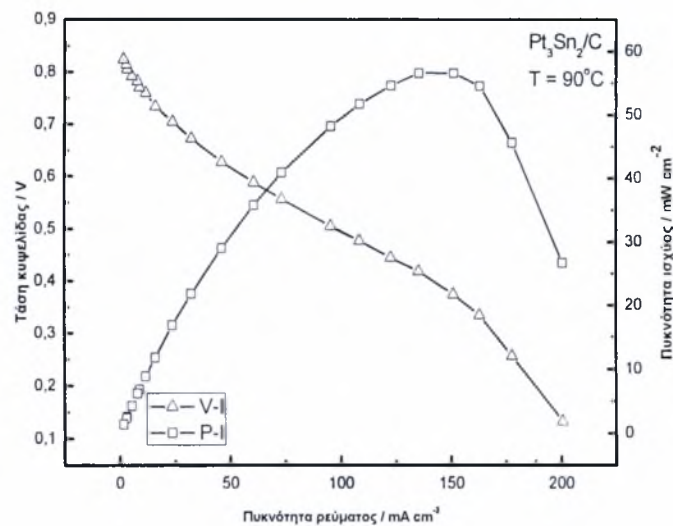
Στη περίπτωση που η θερμοκρασία λειτουργίας ανέρχεται στους 90°C , η κυψελίδα καυσίμου παρουσιάζει, υψηλότερη απόδοση από ότι στους 60°C . Στα διαγράμματα 4-17 έως 4-23, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη συμπεριφορά της λειτουργίας της κυψελίδας στους 90°C . Τα αποτελέσματα αφορούν στους διαφορετικούς λόγους ατομικής σύστασης λευκοχρύσου-κασσιτέρου στον καταλύτη.



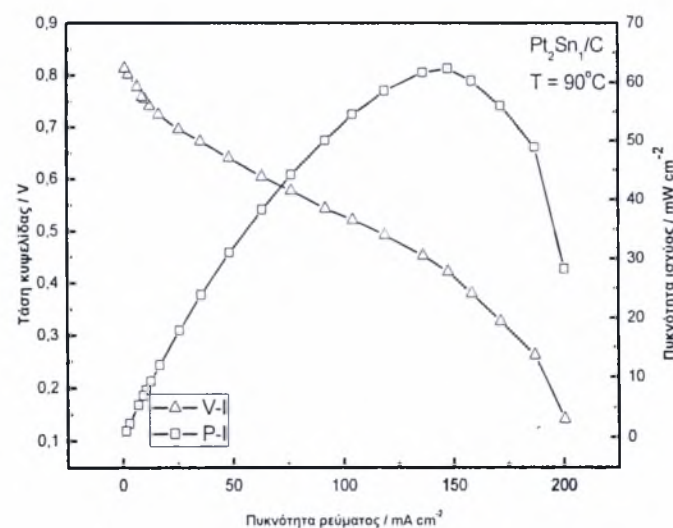
Σχήμα 4-17 Χαρακτηριστικές λειτουργίας της κυψελίδας με καταλύτη Pt/C, στους 90°C .



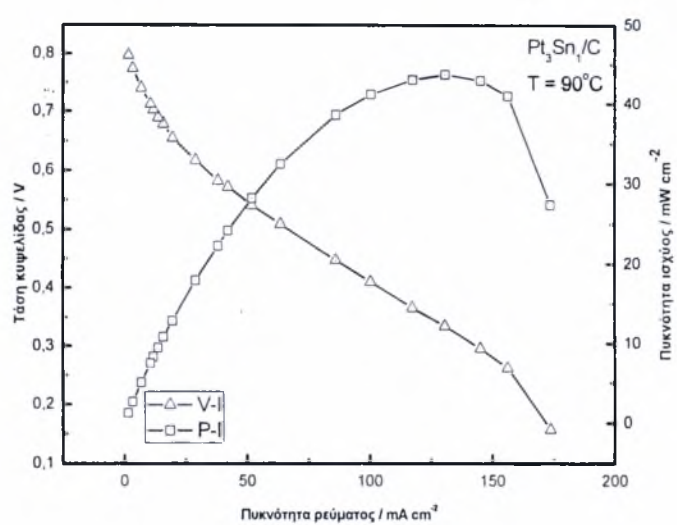
Σχήμα 4-18 Χαρακτηριστικές λειτουργίες της κυψελίδας με καταλύτη Pt₁Sn₁/C, στους 90°C.



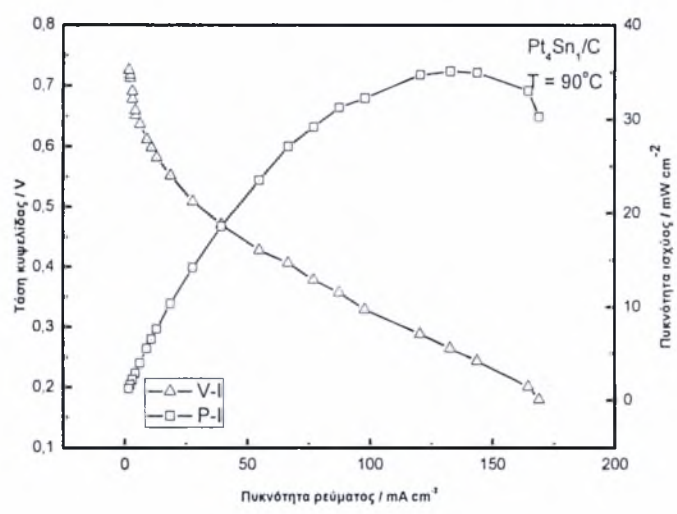
Σχήμα 4-19 Χαρακτηριστικές λειτουργίες της κυψελίδας με καταλύτη Pt₃Sn₂/C, στους 90°C.



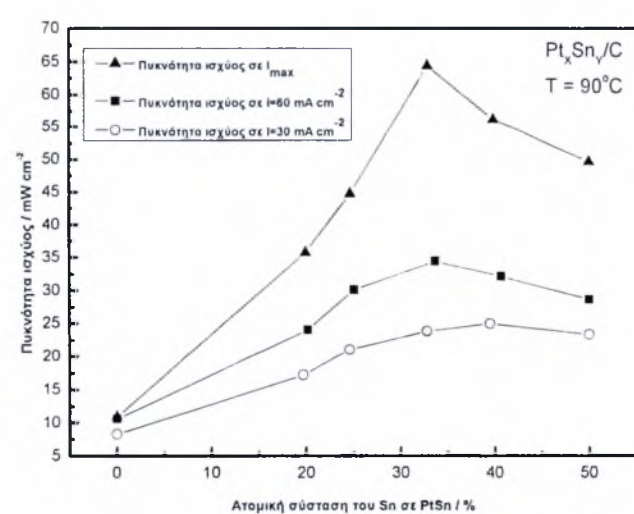
Σχήμα 4-20 Χαρακτηριστικές λειτουργίες της κυψελίδας με καταλύτη Pt₂Sn₁/C, στους 90°C.



Σχήμα 4-21 Χαρακτηριστικές λειτουργίας της κυψελίδας με καταλύτη Pt₃Sn₁/C, στους 90°C.



Σχήμα 4-22 Χαρακτηριστικές λειτουργίας της κυψελίδας με καταλύτη Pt₄Sn₁/C, στους 90°C.



Σχήμα 4-23 Πυκνότητα ισχύος συναρτήσει ατομικής σύστασης του Sn, στους 90°C.

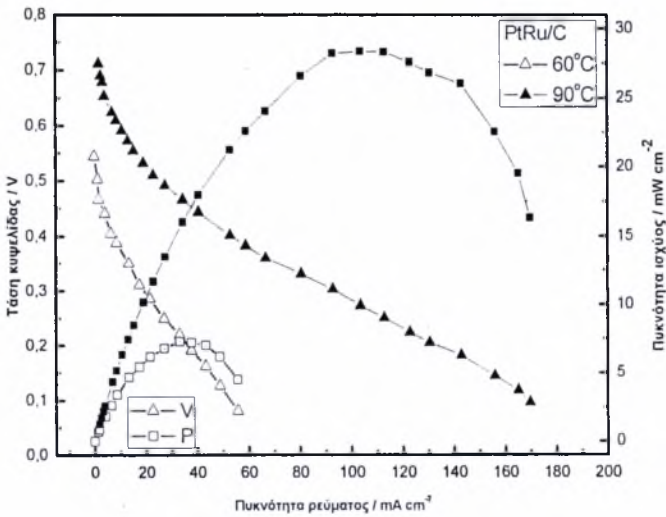
Όπως διαπιστώνεται και από τον αντίστοιχο συγκεντρωτικό Πίνακα 4-4, οι τιμές της τάσης ανοικτού κυκλώματος για όλους τους ηλεκτροκαταλύτες PtSn/C είναι πάνω από 700 mV.

Πίνακας 4-4 Χαρακτηριστικά της κυψελίδας για διαφορετικούς καταλυτών PtxSny/C στους 90°C.

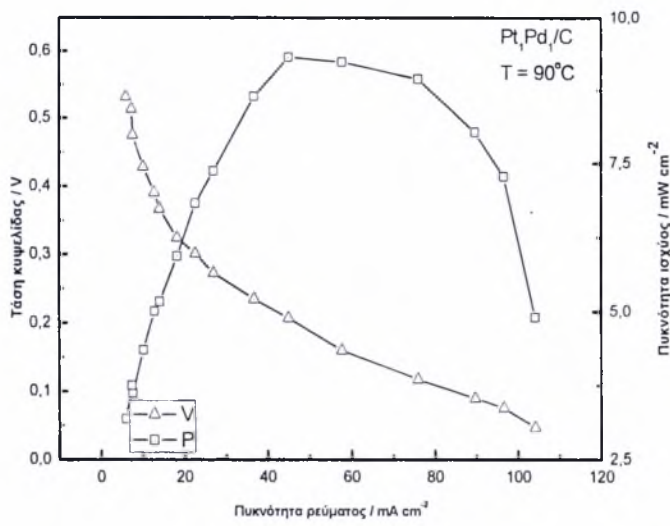
Καταλύτης	OCV (mV)	I = 30 (mA cm ⁻²)		I = 60 (mA cm ⁻²)		P _{max} (mW/cm ²)	I @ P _{max}
		V _{oper} (mV)	P (mA cm ⁻²)	V _{oper} (mV)	P (mA cm ⁻²)		
Pt/C	547	275	8.25	177	10.62	10.85	75.1
Pt ₁ Sn ₁ /C	811	662	19.86	576	34.56	52.22	135.55
Pt ₃ Sn ₂ /C	820	680	21.45	590	35.25	55.8	135.6
Pt ₂ Sn ₁ /C	810	680	20.4	610	36.55	61.2	146.0
Pt ₃ Sn ₁ /C	790	609	18.65	517	31.07	43.0	130.0
Pt ₄ Sn ₁ /C	730	505	15.35	418	25.25	34.6	130.0

4.5.3 Λειτουργία κυψελίδας στους 90°C με διάφορους ανοδικούς καταλύτες

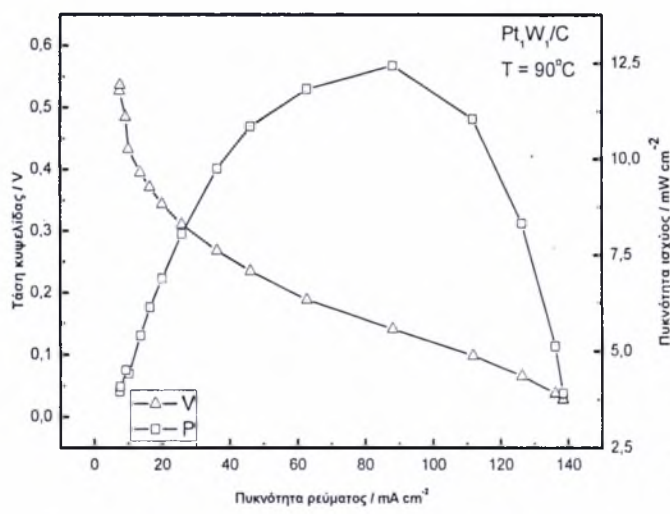
Στα Σχήματα 4-24 έως 4-26, παρατίθενται τα αποτελέσματα που αφορούν στη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με καταλύτες PtRu/C, PtPd/C και PtW/C, αντίστοιχα. Το Σχήμα 4-27, παρουσιάζει τη σύγκριση των αποδόσεων της κυψελίδας για τους διάφορους καταλύτες με τους οποίους λειτούργησε.



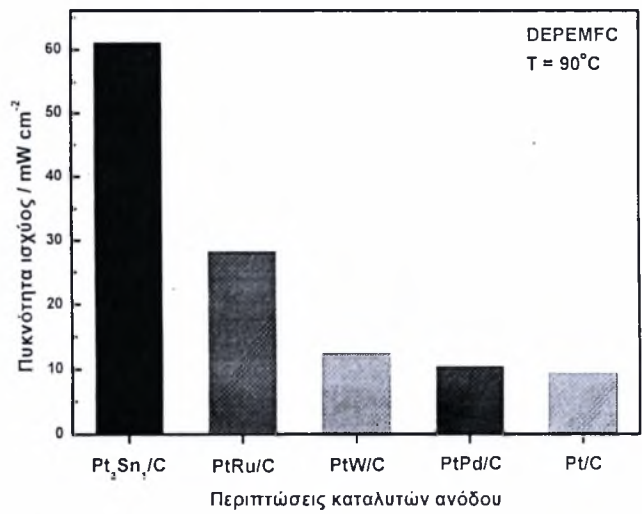
Σχήμα 4-24 Πυκνότητα ισχύος κυψελίδας με καταλύτη PtRu/C για δύο θερμοκρασίες λειτουργίας.



Σχήμα 4-25 Πυκνότητα ισχύος κυψελίδας με καταλύτη PtPd/C στους 90°C.



Σχήμα 4-26 Πυκνότητα ισχύος κυψελίδας με καταλύτη PtW/C στους 90°C.



Σχήμα 4-27 Συγκριτικό διάγραμμα πυκνότητας ισχύος κυψελίδας καυσίμου για διάφορους ανοδικούς καταλύτες. Θερμοκρασία λειτουργίας 90°C.

4.5.4 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Σύμφωνα με το Σχήμα 4-17, η τάση ανοικτού κυκλώματος στην περίπτωση καταλύτη Pt/C είναι ιδιαίτερα χαμηλή στα 547 mV. Σημαντική πτώση του δυναμικού στα 272 mV, παρατηρείται όταν η κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα πυκνότητας 30 mA/cm^2 , με αντίστοιχη πυκνότητα ισχύος 8.25 mW/cm^2 . Στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$, η τάση ανοικτού κυκλώματος της κυψελίδας, Σχήμα 4-18, πλησιάζει την τιμή των 811 mV, και παρουσιάζει πτώση 150 mV, καθώς η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνεται στα 30 mA/cm^2 . Η τιμή αυτή του δυναμικού είναι συγκρίσιμη με την τάση ανοικτού κυκλώματος της κυψελίδας με καταλύτη ανόδου $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$ είναι πιο δραστικό υλικό [12]. Καθώς η πυκνότητα ρεύματος πλησιάζει τα 60 mA/cm^2 , το δυναμικό είναι 576 mV και η πυκνότητα ισχύος ισούται με 34.56 mW/cm^2 , η οποία είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη πυκνότητα ισχύος της κυψελίδας με καταλύτη $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$. Οι αποδόσεις της κυψελίδας στην περίπτωση των καταλυτών $\text{Pt}_4\text{Sn}_1/\text{C}$ και $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C}$, είναι σχετικά χαμηλές, σε σύγκριση με την αντίστοιχη του $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$, αλλά σε υψηλότερα επίπεδα από την απόδοση του Pt/C. Η τιμή της μέγιστης πυκνότητας ισχύος με καταλύτες $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C}$, Σχήμα 4-21 και $\text{Pt}_4\text{Sn}_1/\text{C}$, Σχήμα 4-22, είναι 34.6 και 43.0 mW/cm^2 αντίστοιχα, για πυκνότητα ρεύματος περίπου 130.0 mA/cm^2 . Η τάση ανοικτού κυκλώματος της κυψελίδας με ηλεκτροκαταλύτη $\text{Pt}_2\text{Sn}_1/\text{C}$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4-20, είναι 810 mV και μειώνεται, κατά 130 mV, καθώς η πυκνότητα ρεύματος γίνεται 30 mA/cm^2 , ενώ η αντίστοιχη πυκνότητα ισχύος είναι 20.4 mW/cm^2 . Στη συνέχεια, παρατηρείται ελάττωση του δυναμικού, με σχετικά χαμηλούς ρυθμούς από 680 mV (στα 30 mA/cm^2) σε 610 mV (στα 60 mA/cm^2). Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος προσεγγίζει την τιμή 61.2 mW/cm^2 όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι 146.0 mA/cm^2 . Επίσης, καθώς αυξάνει η ατομική περιεκτικότητα του Sn στο 40% που αντιστοιχεί στον ηλεκτρο-καταλύτη $\text{Pt}_3\text{Sn}_2/\text{C}$, Σχήμα 4-19, η τάση ανοικτού κυκλώματος είναι 820 mV. Τα δυναμικά του κελιού είναι 680 mV και 590 mV για πυκνότητες ρεύματος 30 mA/cm^2 και 60 mA/cm^2 αντίστοιχα, ενώ η μέγιστη πυκνότητα ισχύος παρατηρείται στα 55.8 mW/cm^2 , όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι 135.6 mA/cm^2 . Οι αποδόσεις των κυψελίδων με διαφορετικούς PtSn καταλύτες στους 90°C , συνοψίζονται στο Σχήμα 4-23. Σύμφωνα με αυτό το σχήμα, παρατηρείται διακεκριμένη κορυφή σε κάθε καμπύλη πυκνότητας ισχύος (καμπύλες στα 30 και 60 mA/cm^2) καθώς και στη καμπύλη μέγιστης πυκνότητας ισχύος, η οποία εμφανίζεται στο σημείο, όπου η περιεκτικότητα του ατόμων Sn είναι 33% και η αντίστοιχη αναλογία ατόμων Pt/Sn είναι 2. Η διαφορετική ενεργότητα που εμφανίζουν οι καταλύτες κατά την

ηλεκτρο-οξείδωση της αιθανόλης μπορεί να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες, όπως η δομή της καταλυτικής επιφάνειας, το μέγεθος των σωματιδίων των μετάλλων, η αλληλεπίδραση μεταξύ των ενεργών συστατικών, ο ρόλος των οποίων δεν έχουν ακόμη, πλήρως, εξακριβωθεί. Η εξήγηση που είναι δυνατόν να δοθεί για την βελτιωμένη συμπεριφορά του ηλεκτρο-καταλύτη PtSn/C, σε σχέση με άλλους καταλύτες που έχουν ήδη μελετηθεί, όπως οι PtRu/C, PtPd/C, PtW/C, εστιάζεται στην παρουσία των ενδιάμεσων προϊόντων CO_{ads} κατά την ηλεκτρο-οξείδωση της αιθανόλης. Γι' αυτό, η οξείδωση του CO_{ads} αποτελεί κρίσιμο στάδιο κατά τη συνολική διεργασία. Ο κασσίτερος (Sn) ή τα οξείδια του είναι σε θέση να σχηματίζουν επιφανειακά είδη πλούσια σε οξυγόνο. Σύμφωνα με πειραματικές αναλύσεις, διαπιστώθηκε ότι δεν ευνοείται η δημιουργία δεσμού μεταξύ του CO και των επιφανειακών ατόμων του Sn αλλά η προσρόφηση των ενδιάμεσων ειδών -OH στην επιφάνεια του μετάλλου, σε αντίθεση με το λευκόχρυσο (Pt) [13, 14]. Έτσι, ο κασσίτερος (Sn) σχηματίζει ενώσεις πλούσιες σε οξυγόνο, σε χαμηλές υπερτάσεις, οι οποίες είναι απαραίτητες για την οξείδωση των προσροφημένων ενδιάμεσων CO. Η παραπάνω διεργασία εξηγεί μερικώς την θετική επίδραση του Sn στην ηλεκτρο-οξείδωση της αιθανόλης, βελτιώνοντας την απόδοση της κυψελίδας [15, 16]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD, η προσθήκη του κασσιτέρου (Sn) στον καταλύτη Pt/C προκαλεί σημαντικές μεταβολές στην παράμετρο πλέγματος του λευκόχρυσου (Pt). Μία εξήγηση είναι ότι η έκταση αυτής της παραμέτρου ευνοεί τη διάσπαση του δεσμού C-C, βελτιώνοντας την απόδοση του κελιού [15]. Σημειώνεται ότι η ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης διαφέρει από την αντίστοιχη της μεθανόλης, εφόσον υπεισέρχεται και η διάσπαση του δεσμού C-C. Επομένως, ο καταλύτης Pt-Sn, εκτός του ότι συμβάλλει στην απομάκρυνση των ενδιάμεσων ειδών, CO_{ads}, προωθεί, ως ένα βαθμό, και τη διάσπαση του C-C, αυξάνοντας, έτσι την απόδοση της αντίδρασης. Επίσης, η μεταβολή της πλεγματικής παραμέτρου μπορεί να οφείλεται στην ηλεκτρονική αλληλεπίδραση μεταξύ λευκόχρυσου (Pt) και κασσιτέρου (Sn). Έχει διαπιστωθεί ότι η μεταφορά φορτίου από το Sn στο Pt, θα μπορούσε να προσελκύσει τις ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο στην επιφάνεια του πιο ηλεκτρο-θετικού Sn. Μία άλλη εξήγηση είναι ότι με την προσθήκη του Sn μειώνεται η οξειδωτική φύση του Pt στην καταλυτική επιφάνεια και αυξάνονται οι ελεύθερες ενεργές θέσεις του που ευνοούν τη χημειορόφηση της αιθανόλης και συνεπώς την αντίδραση αφυδρογόνωσης. Η ηλεκτρονική αλληλεπίδραση μεταξύ Pt και Sn είναι ανάλογη με το ποσοστό του κασσιτέρου (Sn) και η συμπεριφορά των κυψελίδων καυσίμου με ανόδους Pt₂Sn₁/C, Pt₃Sn₂/C, Pt₁Sn₁/C είναι καλύτερη σε σύγκριση με τις κυψελίδες με ανόδους

Pt₃Sn₁/C και Pt₄Sn₁/C, σε θερμοκρασία 90°C. Σε υψηλές θερμοκρασίες ή σε περιοχές υψηλής πυκνότητας ρεύματος, η κυψελίδα καυσίμου με άνοδο Pt₂Sn₁/C στο Σχήμα 4-20, παρουσιάζει καλύτερα λειτουργικά χαρακτηριστικά απ' ό τι ο Pt₃Sn₂/C, όπως προκύπτει από το Σχήμα 4-22, ή ο Pt₁Sn₁/C (Σχήμα 4-18). Οι συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας επιταχύνουν τη διεργασία ηλεκτροξειδωσης της αιθανόλης, ο ρυθμός της οποίας εξελίσσεται γρήγορα. Στην περίπτωση που ο καταλύτης εμφανίζει οξείδια του κασσιτέρου (Sn), οι ενεργές θέσεις του λευκόχρυσου (Pt) φράσσονται μερικώς από τη φάση αυτή του Sn, επιβραδύνοντας τη χημειορόφηση της αιθανόλης. Η μείωση των ενεργών θέσεων του Pt έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του καθοριστικού σταδίου της αντίδρασης (*Rate Determining Step* ή *RDS*) από την ηλεκτροξειδωση της αιθανόλης, στο στάδιο της χημειορόφησης. Σημειώνεται ότι η περιεκτικότητα των SnO₂ μεγαλώνει με την αύξηση του ποσοστού του Sn στον PtSn/C. Έτσι, η κυψελίδα εμφανίζει αρκετά βελτιωμένη συμπεριφορά, όταν χρησιμοποιείται ο καταλύτης Pt₂Sn₁/C, με περιεκτικότητα Sn ελαφρώς μικρότερη, όπως προκύπτει από τη σύγκριση με τους Pt₃Sn₂/C, Pt₁Sn₁/C. Από την άλλη πλευρά, το οξείδιο του κασσιτέρου (Sn) επιδρά, πιθανόν, στη μείωση της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας της ανόδου, η οποία, στη συνέχεια προκαλεί αύξηση στην εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας, περιορίζοντας με τον τρόπο αυτό της απόδοσή της [17]. Αν και η αύξηση αυτή δεν συσχετίζεται με τη χημική διεργασία, επιδρά αναπόφευκτα στην ωμική υπέρταση της κυψελίδας. Συνεπώς, σε υψηλές θερμοκρασίες, η μείωση του περιεχόμενου Sn στον καταλύτη PtSn/C περιορίζει την αύξηση της αντίστασης και βελτιώνει τη συμπεριφορά της κυψελίδας. Συμπεραίνεται ότι η βελτίωση που παρουσιάζει η απόδοση της κυψελίδας όταν χρησιμοποιείται ο Pt₂Sn₁/C, σε υψηλές θερμοκρασίες, οφείλεται τόσο στην ωμική δράση όσο και στις λιγότερες ενεργές θέσεις της επιφάνειας του λευκόχρυσου (Pt) κατά τη χημειορόφηση της αιθανόλης. Αντίθετα, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όταν η ηλεκτροξειδωση της αιθανόλης εξελίσσεται αργά και δεν υπάρχει επίδραση στην ωμική υπέρταση, η οξείδωση των προσροφημένων ενδιάμεσων προϊόντων αποτελεί το καθοριστικό στάδιο της συνολικής διεργασίας. Για το λόγο αυτό υψηλότερα ποσοστά κασσιτέρου (Sn) ευνοούν το σχηματισμό άφθονων -OH_{ads} και επιταχύνουν τη συνολική αντίδραση. Έτσι, στους 60°C, η κυψελίδα καυσίμου με καταλύτη ανόδου Pt₃Sn₂/C παρουσιάζει καλύτερα λειτουργικά χαρακτηριστικά από ότι ο Pt₂Sn₁/C.

4.6 Συμπεράσματα

Αρχικά, οι αναλύσεις XRD και TEM έδειξαν ότι οι εξεταζόμενοι καταλύτες έχουν παρόμοιο μέσο μέγεθος σωματιδίων με ομογενή διασπορά, επιδεικνύοντας την καταλληλότητα της μεθόδου για την παρασκευή ηλεκτροκαταλυτών νανοσκοπικού μεγέθους με υψηλή περιεκτικότητα μετάλλου.

Στη συνέχεια, κατά τη μελέτη της διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσω της πολυμερικής μεμβράνης, διαπιστώθηκε μεταβολή του ρυθμού μεταφοράς της, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες, ο οποίος παρουσίασε σχεδόν γραμμική αύξηση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωσή του και τη θερμοκρασία.

Όσον αφορά στα λειτουργικά χαρακτηριστικά της κυψελίδας με ηλεκτροκαταλύτη ανόδου PtSn/C, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη του στοιχείου Sn στον Pt ευνοεί την αντίδραση της ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης. Το ποσοστό των -OHads που σχηματίζεται, ο αριθμός των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του Pt και η ωμική δράση του καταλύτη καθορίζουν τη δραστικότητα του PtSn/C, για τους διάφορους λόγους Pt/Sn.

Για την ολοκληρωμένη σύγκριση των αποτελεσμάτων, απαραίτητη κρίνεται και η εξέταση των καταλυτών που εφαρμόστηκαν, μέχρι σήμερα, σε ρόλο ανοδικού ηλεκτροδίου, σε σχέση με τα υπό εξέταση καταλυτικά δείγματα. Έτσι, συγκρίνοντας τους ηλεκτροκαταλύτες PtRu/C, PtW/C, PtPd/C, μαζί με τον PtSn/C και το Pt/C, σχετικά με την επίδρασή τους στην ενεργότητα της ηλεκτρο-οξειδωσης της αιθανόλης, προκύπτει η ακόλουθη σειρά δραστικότητας: PtSn/C > PtRu/C > PtW/C > PtPd/C > Pt/C. Σημειώνεται ότι οι παραπάνω καταλύτες εμφανίζουν την ίδια αναλογία ατόμων των μετάλλων.

Ο PtRu/C θεωρείται καλός καταλύτης για την ηλεκτροοξειδωση της μεθανόλης σε ένα DMFCs, δεν όμως παρουσιάζει την ίδια δραστικότητα στην περίπτωση της αιθανόλης. Σύμφωνα με τα λειτουργικά χαρακτηριστικά (τάση-πυκνότητα ισχύος) της κυψελίδας, διαπιστώθηκε ότι ο PtSn/C είναι καταλληλότερος ηλεκτροκαταλύτης συγκρινόμενος με τον PtRu/C ή άλλα διμεταλλικά υλικά. Έτσι, η διαφορετική αλληλεπίδραση μεταξύ λευκόχρυσου (Pt) και κασσιτέρου (Sn) ή ρουθηνίου (Ru) έχει προφανές αντίκτυπο στην απόδοση, όταν χρησιμοποιείται ο PtSn/C ή ο PtRu/C, αντίστοιχα [4]. Από την άλλη, η προσθήκη του βολφραμίου (W) στον Pt/C ενισχύει τη δραστικότητα του λευκόχρυσου (Pt), σε βαθμό, όμως αρκετά μικρότερο από τον καταλύτη PtRu/C και συνεπώς και από τον

PtSn/C. Επιπλέον, η συμπεριφορά της κυψελίδας με καταλύτη Pt/C είναι παρόμοια με την αντίστοιχη του PtPd/C, η οποία αποδείχθηκε ανεπαρκής για την ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης.

Όπως διαπιστώθηκε, λοιπόν, ο PtSn/C υπερέχει έναντι των υπολοίπων καταλυτικών δειγμάτων, εμφανίζοντας αυξημένη δραστικότητα κατά την οξείδωση της αιθανόλης. Αναλυτικότερα, σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν μεταξύ των διαφόρων τύπων του διμεταλλικού καταλύτη PtSn/C, διαπιστώθηκε ότι οι Pt₂Sn₁/C, Pt₃Sn₂/C και Pt₁Sn₁/C παρουσιάζουν καλύτερα χαρακτηριστικά από τους Pt₃Sn₁/C, Pt₄Sn₁/C. Για τις διάφορες θερμοκρασίες βρέθηκε ότι καταλληλότερος καταλύτης κατά την ηλεκτροξείδωση του καυσίμου, στους 60°C είναι ο Pt₃Sn₂/C, ενώ στους 90°C καλύτερος θεωρείται ο Pt₂Sn₁/C. Βέβαια, η ανθεκτικότητα και η σταθερότητα των διμεταλλικών καταλυτών PtSn, καθώς και οι κυψελίδες καυσίμου με ηλεκτροκαταλύτη ανόδου PtSn χρίζουν επιπλέον βελτίωσης. Απαιτείται, λοιπόν, μεγαλύτερη διερεύνηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του κασσιτέρου καθώς και εκτενέστερη μελέτη της ηλεκτροκαταλυτικής του δράσης κατά την οξείδωση των αλκοολών.

4.7 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Κρίνεται αναγκαία η μελέτη και ανάπτυξη νέων ηλεκτροκαταλυτών για τη βελτίωση της ηλεκτροξείδωσης της αιθανόλης. Απαιτείται, λοιπόν, η διερεύνηση των πιθανών μηχανισμών οξείδωσής της, προσδιορίζοντας τα διαδοχικά στάδια καθώς και της επίδρασης των διαφόρων καταλυτικών δειγμάτων στη συνολική διεργασία.

Επιπλέον, για την ολοκληρωμένη σύγκριση των αποτελεσμάτων, απαραίτητη κρίνεται και η εξέταση των καταλυτών που εφαρμόστηκαν, μέχρι σήμερα, σε ρόλο ανοδικού ηλεκτροδίου, σε σχέση με τα υπό εξέταση καταλυτικά δείγματα.

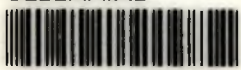
Βιβλιογραφία

- [1]. Motupally, S., Becker, A., Weidner, J. W., *Diffusion of Water in Nafion 115 Membranes*. Journal of Electrochemical Society, 2000. **147**: p. 3171-3177.
- [2]. Choi, K.-H., et al., *Water transport in polymer membranes for PEMFC*. Journal of Power Sources, 2000. **86**(1-2): p. 197-201.
- [3]. Meier, F., Eigenberger, G., *Transport parameters for the modelling of water transport in ionomer membranes for PEM-fuel cells*. Electrochimica Acta, 2004. **49**: p. 1731-1742.
- [4]. Eikerling, M., *Ph.D. Thesis*, in TU München. 1999.
- [5]. Barragan, V.M. and A. Heinzl, *Estimation of the membrane methanol diffusion coefficient from open circuit voltage measurements in a direct methanol fuel cell*. Journal of Power Sources, 2002. **104**(1): p. 66-72.
- [6]. Okada, T., Xie, G., Gorseth, O., Kjelstrup, S., Nakamura, N., Arimura, T., *Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes*. Electrochimica Acta, 1998. **43**: p. 3741-3747.
- [7]. Song, S., et al., *Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC*. Journal of Power Sources, 2005. **145**(2): p. 266-271.
- [8]. Song, S., et al., *The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **55**(1): p. 65-72.
- [9]. Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*. 1996, Twente University.
- [10]. Elliott, J., Cooley, G. E., *The swelling behaviour of perfluorinated ionomer membranes in ethanol/water mixtures*. Polymer, 2001. **42**: p. 2251-2253.

- [11]. Shukla, A., et al., *An X-ray photoelectron spectroscopic study on the effect of Ru and Sn additions to platinised carbons*. Applied Surface Science, 1999. **137**(1-4): p. 20-29.
- [12]. Zhou, W., et al., *Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells*. Solid State Ionics, 2004. **175**(1-4): p. 797-803.
- [13]. Margitfalvi, J., Borbáth, I., Hegadüs, M., Szegedi, Á., *Low temperature oxidation of CO over tin-modified Pt/SiO₂ catalyst*. Catalysis Today, 2002. **73**: p. 343.
- [14]. Morimoto, Y., Yeager, E.B. , *Comparison of methanol oxidations on Pt, Pt|Ru and Pt|Sn electrodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998. **444**(95).
- [15]. Delime, F., Léger, J-M., Lamy, C., *An electrochemical quartz crystal microbalance study of the hydrogen underpotential deposition at a Pt electrode*. Journal of Applied Electrochemistry, 1999. **29** (1249).
- [16]. Shubina, T., Koper, M., *Quantum-chemical calculations of CO and OH interacting with bimetallic surfaces*. Electrochim. Acta, 2002. **47**(3621).
- [17]. Kordesch, K., Simader, G., *Fuel Cells and Their Applications*. 1996, New York: VCH Publishers.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000085843